Untersuchungen über ternäre Mischkristallbildung

Das System $K^{\cdot}-NH_4^{\cdot}-Cl'-Br'-H_2O$ bei 25°

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Georg Burkhardt
von Oberthal bei Konolfingen

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 10. Dezember 1942.

Der Dekan:
Prof. A. Alder.

Untersuchungen über ternäre Mischkristallbildung

Das System $K^{\cdot}-NH_4^{\cdot}-Cl'-Br'-H_2O$ bei 25°

Inauguraldissertation
der philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Georg Burkhardt
von Oberthal bei Konolfingen

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Flatt angenommen.

Bern, den 10. Dezember 1942.

Der Dekan:
Prof. A. Alder.

Photomechanische Reproduktion: Schüler A. G., Biel

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Analytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Bern unter der Leitung von Herrn

Prof. Dr. R. Flatt

ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für seine Anleitung zu wissenschaftlich exaktem Arbeiten und sein grosses Interesse an dieser Untersuchung meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. R. Signer und Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht für die mir während meines Studiums gebotenen reichhaltigen Anregungen bestens zu danken.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeines Seite 1
II. Problemstellung 3
Experimenteller Teil. 4
III. Analysenmethoden 5
1.) Bestimmung des Kaliums 5
2.) Bestimmung des Ammoniums 5
3.) Bestimmung des Bromids 5
a) Apparatur und Arbeitsvorschriften 6
b) Einfluss des Verhältnisses Br' : Cl' auf die Extraktion des Broms 7
c) Einfluss des $KMnO_4$-Ueberschusses und der Säurekonzentration auf die Extraktion 9
d) Beispiel einer Bromidbestimmung 9
4.) Chloridbestimmung 1o
5.) Wasserbestimmung 11
IV. Arbeitsmethode 11
Apparative Einzelheiten 13
V. Auswertung der Analysenergebnisse 15
a) Graphische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung 16
b) Rechnerische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung 17

Randsysteme. 18
VI. Das Randsystem $KCl - NH_4Cl - H_2O$ 19
VII. Das Randsystem $KBr - NH_4Br - H_2O$ 21
VIII. Das Randsystem $KCl - KBr - H_2O$ 23
IX. Das Randsystem $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$ 24

Das Gesamtsystem.
X. Die Zweisalzlinie 26
XI. Bestimmungen im Existenzgebiet der Kaliumsalze 31

Seite

XII. Das Existenzgebiet der Ammoniumsalze 36
XIII. Röntgenographische Untersuchung der Bodenkörper 38
a) Im System KCl - KBr 39
b) Im System NH_4Cl - NH_4Br 39
c) Im System KCl - NH_4Cl 40
d) Im System KBr - NH_4Br 42
e) Im Gesamtsystem 43
f) Schärfe der Interferenzlinien. 43

Theoretischer Teil. 46

XIV. Aufstellung und Auswertung des vollständigen Diagramms 46
1.) Interpolationsverfahren zur Ermittlung des Wassergehaltes gesättigter Lösungen 46
2.) Interpolationsverfahren zur Ermittlung zusammengehöriger Werte von Lösung und Bodenkörper 47
XV. Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Ionen und dem Löslichkeitsdiagramm 51
XVI. Einfluss der "Ionenunordnung" der Lösung auf die Bodenkörperzusammensetzung 52

Zusammenfassung. 56

Anhang: Koordinaten zu den Fig. 16, 23 & 24 (interpolierte Werte) 58

I. Allgemeines.

Der einfachste Fall der Kristallisation aus einer mehrere Stoffe enthaltenden Lösung liegt vor, wenn eine einzige Phase in reiner Form zur Abscheidung gelangt. Wesentlich komplizierter wird der Kristallisationsvorgang, wenn Mischkristalle als Bodenkörper auftreten.

Für die Bildung von Mischkristallen aus Salzlösungen müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein: Die Ionen, die einander im Gitter vertreten sollen, müssen "ähnlich" sein. Sie müssen insbesondere gleiche Ladung und gleiche Struktur besitzen, und ihre Ionendurchmesser müssen ungefähr gleich gross sein.

Die Mischkristallbildung in einfachen Systemen, die entweder 2 Kationen und ein Anion oder 1 Kation und 2 Anionen enthalten, ist oft untersucht worden. In Fällen, bei denen keine Doppelsalze auftreten, bestehen zwei Möglichkeiten:

a.) Die beiden Salze bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

b.) Es besteht eine Mischungslücke.

Die Tendenz zur Mischkristallbildung steht in naher Beziehung zur Isomorphie.

Der Idealfall der Isomorphie ist der, dass eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen vorliegt, von der einen bis zur andern reinen Komponente gehend, wobei sich alle physikalischen Eigenschaften kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändern. Dieser hohe Grad der Isomorphie setzt gleichen Gitteraufbau der Komponenten voraus. Er ist bei chemisch analog zusammengesetzten Verbindungen verwandter Elemente oft anzutreffen. Erwähnt sei der klassische Fall der Isomorphie zwischen KH_2PO_4 und KH_2AsO_4.

Phasentheoretisch ist eine isomorphe Mischung stets nur

eine Phase. Im oben erwähnten Fall dieser weitgehendsten Isomorphie ist die Löslichkeitskurve kontinuierlich. Es besteht eine strenge Gesetzmässigkeit zwischen der Zusammensetzung der Mischkristalle und derjenigen der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Lösung. Eine Veränderung der Zusammensetzung der Letzteren zieht daher immer auch eine Aenderung der Bodenkörperzusammensetzung nach sich.

Wenn die beiden Komponenten verschiedene Gitter aufweisen, so ist ein kontinuierlicher Uebergang ausgeschlossen. Es können sich dennoch Mischkristalle bilden, nur wird dann eine Mischungslücke auftreten. Das Löslichkeitsdiagramm besteht aus zwei Kurvenästen, die sich im Zweisalzpunkt schneiden. Die Bodenkörper des Zweisalzpunktes weisen den maximal möglichen Einbau des Fremdions von beiden Seiten her auf. Sie grenzen daher die Mischungslücke ab.

Im Gegensatz zu den vielfach untersuchten einfachen Systemen, bestehend aus zwei Salzen und Wasser, findet man in der Literatur fast keine Angaben über komplizierter zusammengesetzte Systeme mit Mischkristallbildung.

Als 4-Stoffsysteme kommen in Betracht:

a.) 3 Kationen + 1 Anion + Wasser
b.) 1 Kation + 3 Anionen + Wasser
c.) 2 Kationen + 2 Anionen + Wasser.

Es scheint, dass nur der letzte Fall in wenigen Beispielen untersucht worden ist. Es handelt sich um die reziproken Salzpaare:

1.) $K^+ - NH_4^+ - Cl' - NO_3' - H_2O$ (Jaenecke)(1)
2.) $K^+ - NH_4^+ - SO_4'' - CrO_4'' - H_2O$ (Ishikawa)(2)

Bisher ist kein Fall experimentell untersucht, in dem drei Salzkomponenten aus wässeriger Lösung Mischkristalle ohne Mischungslücken liefern. Rein theoretisch hat Jaenecke(3) die Verhältnisse beschrieben, die im System $K^+ - Rb^+ - Cl' - Br' - H_2O$ zu erwarten sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass in diesem System immer nur ein Bodenkörper auftreten kann.

1) Z.angew.Ch. 41, 916(1928)
2) Bull.Ch.Soc.Japan 1, 139(1926)
3) Z.El.Ch. 43, 924(1937)

Im System $K^{\cdot}$- $NH_4^{\cdot}$- Cl'- NO_3'- H_2O sind nur die Kationen vertauschbar. Es treten deshalb lediglich Mischkristalle der Typen $(K,NH_4)Cl$ und $(K,NH_4)NO_3$ auf, also sog. binäre Mischkristalle, wogegen im System $K^{\cdot}$- $NH_4^{\cdot}$- SO_4''- CrO_4''- H_2O sowohl Kationen als auch Anionen isomorph vertretbar sind. Man hat deshalb ternäre Mischkristalle vom Typ $(K,NH_4)_2(SO_4,CrO_4)$ zu erwarten. Die Kenntnisse über dieses System sind unvollständig. Ishikawa hat seine Untersuchung auf die Zweisalzlinie beschränkt und ist zu überraschenden Ergebnissen gelangt, die eine gründliche Bearbeitung des Systems rechtfertigen würden.

II. Problemstellung.

Es besteht zweifellos ein Interesse, ein System mit ternärer Mischkristallbildung in allen Teilen genau zu kennen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen typischen Fall dieser Art zu bearbeiten.

Für die Untersuchung wurde folgendes System gewählt: $K^{\cdot}$- $NH_4^{\cdot}$- Cl'- Br'- H_2O , und zwar aus folgenden Gründen:

1.) Sowohl die Kationen, wie die Anionen sind isomorph vertretbar. Man wird deshalb, abgesehen von den Randsystemen, überall ternären Mischkristallen begegnen.
2.) Aus der Literatur war zu entnehmen, dass die Randsysteme $KCl - NH_4Cl - H_2O$ und $KBr - NH_4Br - H_2O$ eine unvollständige Mischkristallreihe liefern; das System $KCl - KBr - H_2O$ besitzt dagegen eine kontinuierliche Reihe. Es war zu erwarten, dass das System $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$, über das noch keine Untersuchungen vorlagen, dem Typus nach dem System der beiden Kaliumhalogenide gleicht, also auch eine lückenlose Mischkristallreihe gibt. Da in diesem Fall im Löslichkeitsdiagramm

die beiden gegenüberstehenden Randsysteme paarweise einander dem Typ nach gleichen, waren einfache Verhältnisse vorauszusehen, zumal das Auftreten von Doppelsalzen nicht zu erwarten war. Es war ferner vorauszusehen, dass eine kontinuierliche Zweisalzlinie quer durch das ganze Löslichkeitsdiagramm verläuft und dieses in zwei Felder aufteilt.

3.) Analysenmethoden mit genügender Präzision standen zur Verfügung. Hier ist die Bestimmung von Br' neben Cl' nach Flatt und Boname(4) besonders zu erwähnen.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L .

Zur Durchführung der Untersuchung des Systems wurde wie folgt vorgegangen:

1.) Nachprüfung und Ergänzung der bereits teilweise untersuchten drei Randsysteme.

2.) Untersuchung des 4. Randsystems.

3.) Ermittlung der Lage der Zweisalzlinie und der Zusammensetzung der Bodenkörper, die mit zweisalzgesättigten Lösungen im Gleichgewicht stehen.

4.) Löslichkeitsbestimmungen innerhalb der Felder und Aufstellung des vollständigen Diagramms für Lösung und Bodenkörper.

---

4) A.Boname, Thèse: Sur la séparation des halogénures; Strasbourg 1931.

III. Analysenmethoden.

1.) Bestimmung des Kaliums.

Da im untersuchten System ausser Kalium nur flüchtige Bestandteile vorhanden sind, kann die Kaliumbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure als K_2SO_4 erfolgen. Die zu analysierende Probe wird mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt, im Platintiegel eingedampft und kurz geglüht. Es ist darauf zu achten, dass das Kaliumsulfat nur gerade bis zum Schmelzen erhitzt wird. Verluste treten in diesem Fall nicht auf, und die Umwandlung des Bisulfats in Sulfat ist vollständig (5).

Beleganalyse für die Bestimmung des Kaliums als Sulfat:

Angewandt:	1,1976 g KBr	neben 12 g NH_4Br
Gefunden :	1,1973 g KBr	
Differenz:	-0,0003 g	= - 0,025 %

2.) Bestimmung des Ammoniums.

Das Ammonium wird in bekannter Weise durch Destillieren mit Natronlauge, Auffangen des Ammoniaks in überschüssiger Salzsäure und Rücktitrieren mit Lauge und Methylorange bestimmt.

3.) Bestimmung des Bromids.

Die genaue Bestimmung des Bromids neben grösseren Mengen Chlorid ist auf argentometrischem Wege nicht möglich(6).

Flatt und Boname(4) haben eine Methode ausgearbeitet, die erlaubt, Bromid auf oxydimetrischem Weg mit genügender Präzision zu bestimmen selbst dann, wenn die Lösung auf 1 Br' bis zu 1000 Cl' enthält.

Das Verfahren beruht auf einer fraktionierten Oxydation

---

5) N.Kolarow, Z.anal.Ch. 122, 399(1941)
6) E.Müller: Die elektrometrische Massanalyse.

mit Kaliumpermanganat und darauffolgender Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff. Man erhält so alles Brom in freier Form neben etwas Chlor. Man titriert nun die Extrakte in mässig schwefelsaurer Lösung potentiometrisch mit arseniger Säure. Die Potentialkurve zeigt zwei Sprünge; der erste Sprung entspricht der Reduktion des freien Chlors zu Chlorid, der zweite zeigt die vollständige Reduktion des Gesamthalogens an. Die Distanz zwischen den zwei Sprüngen entspricht daher der vorhandenen Brommenge.

a.) Apparatur und Arbeitsvorschriften.

Die zu analysierende Lösung wird im Scheidetrichter (Fig.1) mit H_2SO_4 derart angesäuert, dass die Lösung an H^+-Ionen 5- bis 7-n. wird. Man oxydiert das Bromid durch Zugabe von Kaliumpermanganat in geringem Ueberschuss inbezug auf das Bromid und extrahiert mehrere Male mit reinstem Tetrachlorkohlenstoff (CS_2-frei!). Man lässt die Extrakte jeweilen durch das enge Auslaufrohr des Scheidetrichters in das Titriergefäss, das bereits 75 cm^3 verdünnte Schwefelsäure enthält, einfliessen.

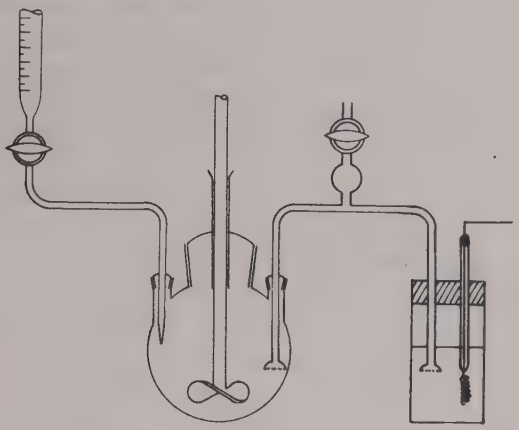
Fig. 1 .

Die Konstruktion des Titriergefässes ergibt sich aus Fig.2. Der Rundkolben von ca. 400 cm^3 Inhalt wird durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen. Durch diesen ist ein Flügelrührer eingesetzt. Durch drei seitliche Rohre werden mittels Glasschliffen eingesetzt:

1.) die Bürette für 0,1-n. arsenige Säure,
2.) die Indikatorelektrode aus blankem Platindraht(in Fig. 2 nicht gezeichnet),
3.) die Vergleichselektrode, bestehend aus einem

Platindraht und einer Lösung von KBr mit wenig Br_2 . Das Verbindungsrohr der Vergleichselektrode enthält gesättigte Kaliumsulfatlösung.

Fig. 2.



Die Halogentitration erfolgt unter heftigem Rühren potentiometrisch mit o,1-n. arseniger Säure. Zur Potentialmessung dient ein Pehavi C.
Um mit dieser Analysenmethode präzise Resultate zu erhalten, muss auf folgende Punkte geachtet werden:

b.) Einfluss des Verhältnisses Br':Cl' auf die Extraktion des Broms.

Boname(4) hat gezeigt, dass die Extraktion des Broms durch grossen Chloridüberschuss gehemmt wird. Tabelle 1 von A.Boname gibt hierüber Aufschluss. In jedem Fall wurden 1o cm^3 o,1 -n. KBr angewandt. Das Verhältnis Br':Cl' wurde von 1:o bis 1:1ooo variiert.

Eigene Versuche bestätigen die Angaben von Boname. Ausgehend von einer Lösung mit dem Verhältnis Br':Cl' =1:5oo wurden durch Extraktion mit 25+15+1o+1o cm^3 CCl_4 stets um einige % zu tiefe Werte erhalten. Durch Extrahieren mit weiteren 4 bis 5 Portionen von

je lo cm^3 CCl_4 ergaben sich genaue Resultate. Tabelle 2 gibt hiefür Beispiele.

Tabelle 1 .

	cm^3 CCl_4	cm^3 o,1-n. arsenige Säure (f=o,992)					
Br':Cl'	=	1:o	1:1o	1:5o	1:1oo	1:5oo	1:1ooo
1.Frakt.	3o	9,63	9,43	9,o5	8,77	6,8o	4,12
2. "	2o	o,42	o,57	o,81	1,o3	1,88	2,o7
3. "	1o	o,o3	o,o9	o,16	o,23	o,68	o,86
4. "	1o					o,29	o,74
5. "	1o	o,oo	o,oo	o,o5	o,o3	o,16	o,46
6. "	1o			o,oo	o,o1	o,12	o,47
7. "	1o				o,oo	o,o7	o,25
8. "	1o					o,o7	o,23
9. "	1o					o,o3	o,19
1o. "	1o					o,oo	o,17
11. "	1o						o,11
12. "	1o						o,o8
Total cm^3 As_2O_3		1o,o8	1o,o9	1o,o7	1o,o7	1o,1o	9,75

Tabelle 2.

Bromidbestimmung bei Gegenwart von ca. 5oo Aequivalenten Chlorid.

	I	II	III	IV
KBr angewandt	28,23	23,51	2o,59	24,o4 mg
KBr gefunden	28,23	23,68	2o,83	24,16 mg
Differenz	o,o %	+o,72%	+1,16%	+o,5o%

c.) Einfluss des $KMnO_4$-Ueberschusses und der Säurekonzentration auf die Extraktion.

Enthält die Lösung verhältnismässig wenig Cl' neben dem zu bestimmenden Br', so können Azidität und $KMnO_4$-Ueberschuss in weiten Grenzen variiert werden, ohne dass Fehler auftreten. Bei grossen Cl'-Konzentrationen ist dies nicht mehr der Fall, wie aus Tabelle 3 hervorgeht. Angewandt wurde eine Lösung, die 5oo Cl' auf 1 Br' enthielt. Extraktion mit gleichen Mengen CCl_4.

Tabelle 3 .

Ueberschuss des Oxyd. Mittels	Acidität der extrahierten Lösung			
	7,o-n.	5,o-n.	2,25-n.	1,5-n.
	Fehler:			
1o %	o,oo%	-1,2o%	-5,1o%	-9,5o%
2oo %	-19,5o%	-3o,o %	-25,o %	-25,o %

Man erkennt aus dieser Tabelle, dass bei hohen Cl'-Konzentrationen die Azidität hoch gewählt werden muss und dass nur ein kleiner $KMnO_4$-Ueberschuss zulässig ist.

In Fällen, in denen man über die ungefähre Br'-Menge nicht zum voraus orientiert ist, muss zuerst ein Vorversuch zur Ermittlung des erforderlichen $KMnO_4$ ausgeführt werden, bevor man die genaue Br'-Bestimmung durchführen kann.

d.) Beispiel einer Bromidbestimmung.

1.) Oxydation und Extraktion.

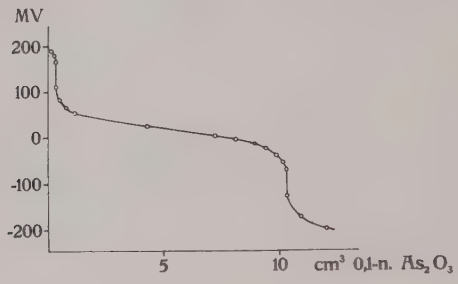
angewandt: 1o cm^3 o,1-n. KBr-Lösung
1 cm^3 n. KCl-Lösung
Verhältnis Br':Cl' =1:1
3o cm^3 H_2SO_4 5o%-ig
11 cm^3 $KMnO_4$ o,1-n.

Extraktion mit 25 + 15 + 10 + 10 cm^3 CCl_4.

2.) Titration.

Vorgelegt: 60 cm^3 H_2O
15 cm^3 H_2SO_4 20 %-ig
60 cm^3 vereinigte Extrakte.

Fig. 3 gibt den Verlauf der Potentialkurve.



1.Potentialsprung:	0,31 cm^3
2. "	10,30 cm^3
Differenz:	9,99 cm^3
entsprechend	118,90 mg KBr
Theorie	119,02 mg KBr .

4.) Chloridbestimmung.

Aus der Bestimmung der Kationen K^+ und NH_4^+ und des Anions Br^- könnte der Cl^--Gehalt berechnet werden. Diese Berechnung als Differenz führt insbesondere dann zu Unsicherheiten, wenn wenig Cl^- neben viel Br^- vorliegt. Ausserdem ist es sehr erwünscht, durch Bestimmung der Halogenide eine Kontrolle der Richtigkeit der Werte für K^+ und NH_4^+ zu besitzen. Deshalb wurde in allen Fällen das Gesamthalogenid durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt. Der Cl^--Gehalt ergab sich dann aus der Differenz Gesamthalogenid minus Bromidgehalt.

5.) Wasserbestimmung.

Für die Analyse der Lösungen wurde der Wassergehalt immer aus der Differenz ermittelt.
Die Bodenkörperzusammensetzung musste stets nach der Restmethode berechnet werden. Man analysierte daher den feuchten Bodenkörper und bestimmte den Wassergehalt durch Trocknen bei 110 Grad.

IV. Arbeitsmethode.

Die vorliegende Untersuchung wurde bei einer Temperatur von 25Grad C durchgeführt. Sie zerfiel in zwei Teile. Es galt erstens einmal, gesättigte Lösungen mit den Komponenten $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl' und Br' herzustellen, und dann mussten die mit diesen Lösungen im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper gewonnen werden.

Meist wurde wie folgt vorgegangen.
Eine Salzmischung geeigneter Zusammensetzung wird mit soviel Wasser versetzt, dass dieses zur vollständigen Lösung bei 25 Grad nicht ganz ausreicht. Die Mischung wird etwas erwärmt, bis alles gelöst ist; beim Abkühlen auf 25 Grad im Thermostat wird durch Auskristallisieren die Sättigung erzielt.

Der auf diesem Weg hergestellten Lösung ist ein Punkt im Löslichkeitsdiagramm zugeordnet. Dagegen entspricht die Zusammensetzung des so erhaltenen Bodenkörpers nicht dem Gleichgewichtszustand, denn der Bodenkörper wurde zum Teil bei wesentlich höheren Temperaturen als 25 Grad gebildet, und die Zusammensetzung der Lösung hat sich von Beginn der Kristallisation an bis zum Gleichgewichtszustand merklich verändert.

Es ist deshalb nötig, den Bodenkörper, der mit einer gegebenen Lösung im Gleichgewicht steht, durch ein besonderes Verfahren zu erzeugen. Verlangt wird hiefür,

dass die Kristallisationstemperatur konstant auf 25 Grad gehalten wird und dass die Zusammensetzung der Lösung während des ganzen Kristallisationsvorganges praktisch dieselbe bleibt.

Folgendes Verfahren, das diesen Anforderungen gerecht wird, wurde in allen Fällen benützt und hat sich sehr gut bewährt:

Eine gesättigte Lösung befindet sich ohne Bodenkörper im Thermostat I bei 25 Grad. Neben diesem steht ein zweiter Thermostat II bei 27 Grad. In diesem befindet sich eine Zirkulationspumpe, die sehr langsam Lösung ansaugt. Der durchströmende Teil der Lösung wird durch Erwärmung auf 27 Grad schwach ungesättigt und kann deshalb eine Spur des festen Salzes, das sich im angeschlossenen Schenkel d (Fig.5) befindet, auflösen. Diese nur ganz wenig salzreichere Lösung gelangt in das Gefäss im Thermostat I zurück. Durch Abkühlung auf 25 Grad muss Salz zur Kristallisation gelangen. Es kristallisiert aus und zwar mit der Zusammensetzung, die dem Gleichgewicht mit der Lösung entspricht.

Da das in d eingeführte Salz in der Regel andere Zusammensetzung hat als der gebildete Bodenkörper in b, wird die Zusammensetzung der Lösung beim Uebertreiben des Salzes von d nach b etwas verändert. Um diese Verschiebung der Konzentration der Komponenten auf ein Minimum zu reduzieren, ist es zweckmässig, in d das Salz einzuführen, das bei der Herstellung der gesättigten Lösung durch Auflösen bei höherer Temperatur und Abkühlen im Thermostat auskristallisierte und dessem Zusammensetzung immerhin der Gleichgewichtslage schon recht nahe kommt.
Man darf aber nur dann so vorgehen, wenn man nicht auf der Zweisalzlinie arbeitet, um nicht beim Uebertreiben des Salzes unter Umständen zwei verschiedene Bodenkör-

per gemeinsam zu erhalten. Man wird zur Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung längs der Zweisalzlinie am besten die reinen Salzkomponenten in das Rohr d geben.

In den ausgeführten Versuchen wurden jeweilen 3oo cm^3 Lösung verwendet; die umkristallisierte Salzmenge betrug in der Regel 2-3 g. Nach erfolgtem Durchgang des Salzes, der 3 bis 5o Stunden dauerte, wurde zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes mindestens lo Stunden stehen gelassen. Dann wurde mit Hilfe einer Wägepipette eine Probe der Lösung entnommen und analysiert.

Der Bodenkörper wurde auf einer Glasfrittennutsche sehr rasch abgesaugt, dann zentrifugiert und samt der anhaftenden Mutterlauge zur Analyse gebracht.

Die Zusammensetzung des reinen Bodenkörpers wurde nach der Restmethode rechnerisch oder graphisch ermittelt.

Apparative Einzelheiten.

Zur Heizung der Thermostaten dient eine Heizschlange aus einem gewundenen Glasrohr von ca. 16 mm Durchmesser, das mit einer lo %igen Kaliumkarbonatlösung gefüllt ist. An den beiden Enden des Rohres sind zwei Kohleelektroden eingeführt, die über ein Relais mit dem 22o Volt-Wechselstromnetz verbunden sind. Die Steuerung des Heizstromes erfolgt mittels Gleichstrom von lo Volt Spannung über einen Thermoregulator (Schaltthermometer "Vetax") mit angeschlossenem Relais.

Fig.4.

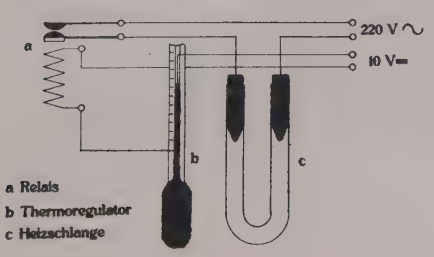
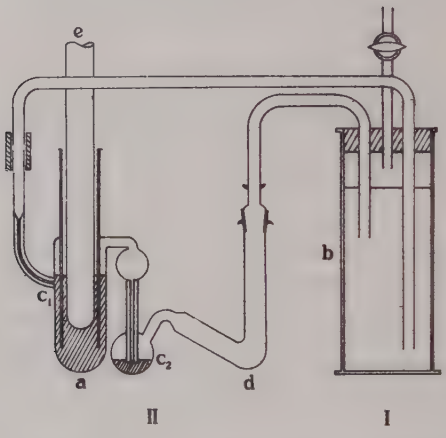


Fig.4 zeigt das Schaltschema. Kräftiges Rühren der Thermostaten ist unbedingt notwendig. Mit dieser Anordnung kann die Tempera-

tur innert 2 bis 4 Hundertstel Grad konstant gehalten werden.

Die Konstruktion der Zirkulationspumpe geht aus Fig.5 hervor.

Fig. 5 .



c_1 und c_2 sind Quecksilberventile. Beim Abwärtsbewegen des Pumpenkolbens e wird Quecksilber zwischen den beiden Wänden in a hoch getrieben. Dabei wird vorerst das Ventil c_1 durch Quecksilber verschlossen, dann ein Teil der über dem Quecksilber stehenden Lösung durch das Ventil c_2 in den Schenkel d gedrückt. Durch Heben des Kolbens e sinkt das Quecksilberniveau in a, dadurch wird das Ventil c_1 geöffnet, während c_2 durch die Saugwirkung verschlossen wird. Sobald c_1 frei wird, strömt die Flüssigkeit aus b nach a, um beim Absinken des Kolbens von neuem durch d nach b zu strömen.

Der Pumpenkolben e wird mittels eines Exzenters durch einen langsam laufenden Elektromotor angetrieben.(6 Kolbenhübe pro Minute).

Um zu verhindern, dass in den aus den Thermostaten herausragenden Verbindungsrohren Kristallisation erfolgt,

werden diese mit einem feinmaschigen Drahtnetz umwickelt und mit einem Asbestdach bedeckt. Die Luft unter diesem Dach wird mit einer kleinen Gasflamme (ca. 3 mm hoch) dauernd über 25 Grad gehalten.

V. Auswertung der Analysenergebnisse.

Die Analysen liefern die Zusammensetzung von Lösung und feuchtem Bodenkörper. Wie später gezeigt wird, ist die Darstellung der Versuchsergebnisse nach der Methode von Jaenecke(7) zweckmässig. Man hat daher die Zusammensetzung pro 1 Mol Salzgemisch zu berechnen und zwar für die Lösung und für den feuchten und trockenen Bodenkörper. An folgendem Beispiel sollen die Berechnungsverfahren gezeigt werden.

Analyse einer Lösung und des zugehörigen Bodenkörpers, im Randsystem $KCl - NH_4Cl - H_2O$.

Analyse der Lösung:

Dichte bei 25 Grad: 1,137

100 cm^3	enthalten:	7,46 g K^+
		7,34 g NH_4^+
		21,33 g Cl^-
	total	36,13 g Salz

Wassergehalt: 113,7 - 36,13 = 77,67 g H_2O

Umrechnung in Mol:

100 cm^3 enthalten	7,46:39,10=	0,1905 Mol K^+
	7,34:18,03=	0,4133 Mol NH_4^+
total der Kationen :		0,6038 Mol $K^+ + NH_4^+$
	21,33:35,46=	0,6030 Mol Cl^-
	77,67:18,01=	4,32 Mol H_2O

Umrechnung auf 1 Mol Salzgemisch:

K^+ :	0,1905 : 0,6038	=	0,315	Mol KCl
NH_4^+:	0,4133 : 0,6038	=	0,685	Mol NH_4Cl
H_2O:	4,32 : 0,6038	=	7,13	Mol H_2O

7) Z.anorg.Ch. 51, 132(1906)

Analyse des feuchten Bodenkörpers:

Gewicht des feuchten Bodenkörpers: 2,5367 g
" " trockenen " : 2,4036 g
Wasser im feuchten Bodenkörper : 0,1331 g

Auf loo g trockenen Bodenkörper entfallen:

$\frac{0,1331 \cdot 100}{2,4036} = 5,54$ g H_2O = 0,308 Mol H_2O.

loo g trockener Bodenkörper enthalten:

43,75 g K^+
5,32 g NH_4^+
50,33 g Cl'.

Umrechnung in Mol:

loo g trockener Bodenkörper enthalten:

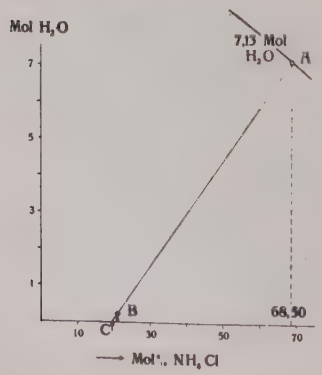
43,75 : 39,10 = 1,117 Mol K^+
5,32 : 18,03 = 0,295 Mol NH_4^+ } 1,412 Mol $K^+ + NH_4^+$
50,33 : 35,46 = 1,417 Mol Cl'.

Umrechnung auf ein Mol Salzgemisch:

K^+ : 1,117 : 1,412 = 0,791 Mol KCl
NH_4^+ : 0,295 : 1,412 = 0,209 Mol NH_4Cl
H_2O : 0,308 : 1,412 = 0,218 Mol H_2O .

a.) Graphische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Fig. 6.



Im Löslichkeitsdiagramm nach Jaenecke (Fig.6) sind die Werte für die Lösung(A) und für den feuchten Bodenkörper(B) eingetragen. Da der reine Bodenkörper ohne Kristallwasser kristallisiert, liegt sein darstellender Punkt (C) auf der Abszisse. Er muss ferner auf der Geraden AB liegen. Somit

wird die Zusammensetzung des Bodenkörpers durch den Schnittpunkt der Geraden AB mit der Abszisse festgelegt. Er fällt auf den Wert 19,4o Mol-% NH_4Cl.

b.) Rechnerische Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung.

Die Menge der dem Bodenkörper anhaftenden Mutterlauge ergibt sich aus der Wasserbestimmung des feuchten Bodenkörpers. Die Zusammensetzung des getrockneten Bodenkörpers pro loo g Substanz ist oben angegeben. Von den einzelnen Werten der Salzkomponenten sind diejenigen Salzmengen abzuziehen, die der Mutterlauge angehörten.

Da auf loo g Trockensubstanz 5,54 g Wasser als Mutterlauge entfallen und diese auf 77,67 g Wasser 7,46 g K^+ enthält, muss vom Kaliumgehalt der Trockensubstanz (43,75 g pro loo g) die Menge

$$\frac{7,46 \cdot 5,54}{77,67} = 0,53 \text{ g } K^+$$

abgezogen werden, um den Kaliumanteil des reinen Bodenkörpers in loo g Trockensubstanz zu finden, also:

K^+-Menge des reinen Bodenkörpers in loo g Trockensubstanz:

$$43,75 - 0,53 = 43,22 \text{ g } K^+ .$$

In entsprechender Weise sind die NH_4^+ - und die Cl'-Werte zu ermitteln, also:

$$5,32 - \frac{7,34 \cdot 5,54}{77,67} = 4,796 \text{ g } NH_4^+ \text{ , und}$$

$$5o,33 - \frac{21,33 \cdot 5,54}{77,67} = 48,89 \text{ g } Cl' .$$

Umrechnung in Mol:

K^+	: 43,22	: 39,1o =	1,1o5	Mol K^+	} 1,371 Mol $K^+ + NH_4^+$
NH_4^+	: 4,796	: 18,o3 =	o,266	Mol NH_4^+	
Cl'	: 48,89	: 35,46 =	1,375	Mol Cl' .	

Umrechnung auf 1 Mol Salzgemisch:

$K^{\cdot}$: 1,1o5 : 1,371 = o,8o6 Mol KCl

$NH_4^{\cdot}$: o,266 : 1,371 = o,194 Mol NH_4Cl .

Diese Werte geben die Zusammensetzung des mutterlaugefreien Bodenkörpers.

RANDSYSTEME .

In den International Critical Tables(8) sind Angaben über drei der vier Randsysteme zu finden. Das System KCl - NH_4Cl - H_2O haben Biltz & Marcus(9) und Uyeda(1o) untersucht. Das System KCl - KBr - H_2O ist von Amadori & Pampanini(11) bearbeitet worden, und über das System KBr - NH_4Br - H_2O liegen Untersuchungen von Fock(12) vor. Das vierte Randsystem, NH_4Cl - NH_4Br -H_2O ist in der Literatur nicht beschrieben.

Es galt vorerst, die Angaben über die drei bekannten Randsysteme zu kontrollieren und eventuell Korrekturen anzubringen, ferner das vierte, unbekannte System der Ammoniumsalze zu untersuchen und das Diagramm aufzustellen.

Die Versuchsergebnisse werden zweckmässig in zwei verschiedenen Diagrammen dargestellt.
Das erste Diagramm gibt als Ordinate die Wassermenge in Mol, die zur Auflösung eines Mols Salzgemisch nötig ist, an. Die Abszisse gibt den Anteil einer Salzkomponente in Mol-%.
Ausserdem trägt man auf der Abszisse die Bodenkörper ein und verbindet die zusammengehörenden Werte von Lösung und Bodenkörper durch Geraden.

Diese Darstellung gibt wohl ein anschauliches Bild der

8) Bd.IV, Seite 275,297,317.
9) Z.anorg.Ch. 71, 166 (1911)
1o) 8 th. int.Congr.appl.Ch. 22, 237 (1912)
11) Rend. accad. Lincei(5) 2oII, 473 (1911)
12) Z.Krist. 28, 337 (1897)

Löslichkeitsverhältnisse, ist aber für die genaue Auswertung ungenügend.

In einem zweiten Diagramm trägt man als Abszisse die Salzzusammensetzung der Lösung auf, genau so wie im ersten Diagramm. Für jede Lösung wird über ihrer Abszisse die Zusammensetzung des zugehörigen Bodenkörpers in Mol-% einer Komponente als Ordinate aufgetragen.

VI. Das Randsystem $KCl - NH_4Cl - H_2O$.

Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 4 und in den Figuren 7 und 8 wiedergegeben.

Tabelle 4 .

Versuch No.	Lösung		Bodenkörper mit Mutterlauge		reiner Bodenkörper	
	Mol-% NH_4^+	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Kristall typ
15	o,o	11,4o	--	--	o,o	I
1o	27,9	1o,oo	3,1	o,o37	3,o	I
2	32,2	9,58	3,5	o,329	2,5	I
11	52,4	8,47	9,3	o,o22	9,2	I
1	56,2	8,o5	12,1	o,3o9	11,o	I
3	68,5	7,13	2o,9	o,219	19,4	I
13	7o,5	7,o7	22,5	o,o21	22,4	I
8	73,3	6,89	28,1	o,216	26,6	I
9	74,2	6,67	97,1	o,424	98,6	II
12	76,1	6,78	97,9	o,153	98,5	II
29	84,6	7,oo	98,8	o,138	99,1	II
16	loo,o	7,47	--	--	loo,o	II

Das System hat einen Zweisalzpunkt bei 74,5 Mol-% NH_4Cl und 6,75 Mol H_2O. Die zugehörigen Bodenkörper haben folgende Zusammensetzung:

Typ I : 73,35 Mol-% KCl; 26,65 Mol-% NH_4Cl;
Typ II: 1,42 Mol-% KCl; 98,58 Mol-% NH_4Cl.

Fig. 7.

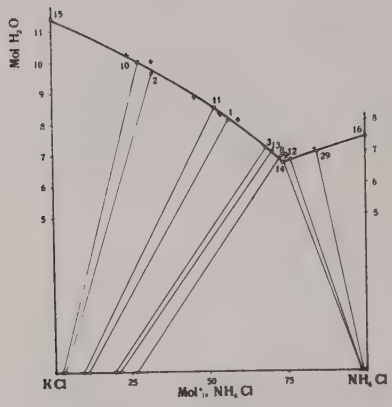
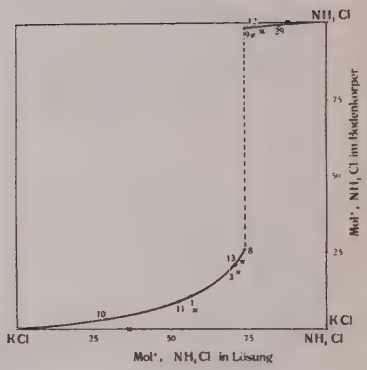


Fig. 8.



o = eigene Werte
+ = Biltz & Marcus
X = Uyeda

Dem Kurvenast links des Zweisalzpunktes in Fig.7 entsprechen Bodenkörper des Typ I, die o bis 26,65 Mol-% NH_4Cl enthalten können. Die Kristalle gehören dem Steinsalztyp an, sind also kubisch flächenzentriert(B_1-Typ). Der zweite Kurvenast gibt die Lösungen wieder, die mit Bodenkörpern des Typ II im Gleichgewicht stehen. Diese enthalten 98,6 bis loo Mol-% NH_4Cl, sie sind wie Cäsiumchlorid kubisch einfach primitiv(B_2-Typ).

Es ist auffallend, dass der Einbau des KCl in NH_4Cl nur bis zu 1,4 Mol-% geht, während die KCl-Kristalle bis 26,6 Mol-% NH_4Cl aufnehmen können.

Die in der vorliegenden Untersuchung gewonnenen Ergebnisse stimmen nur zum Teil mit den Werten von Biltz & Marcus(9) und Uyeda(lo) überein. Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen kleine Differenzen, dagegen treten beträchtliche Unterschiede bei der Bestimmung der Bodenkörperzusammensetzung auf. Fig. 7 und 8, sowie Tabelle 5, in der die Bodenkörperzusammensetzung für einige Lösungen angegeben ist, orientieren hierüber.

Tabelle 5 .

Lösung Mol-% NH_4Cl	Bodenkörper Mol-% NH_4Cl	
	eigene Resultate	Uyeda
36,42	4,5o *	o,oo
74,27	26,6o *	3o,o
76,1o	98,7o *	96,14
88,16	99,2o *	1oo,oo

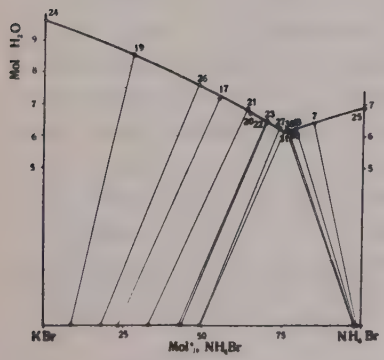
* Werte interpoliert

Die Angaben von Uyeda(1o) beschränken sich auf wenige Wertepaare. Eigene Versuche umfassen eine grössere Anzahl Bestimmungen, die recht gut durch eine regelmässige Kurve dargestellt werden können. Es ist anzunehmen, dass die Technik zur Gewinnung der Bodenkörper in den Arbeiten von Uyeda den Anforderungen nicht genügte.

VII. Das Randsystem $KBr - NH_4Br - H_2O$.

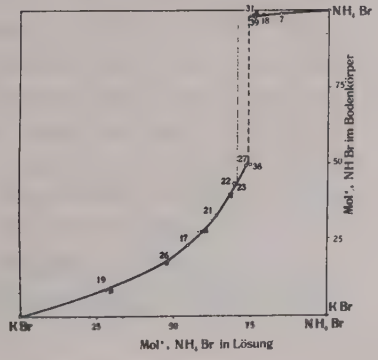
Tabelle 6 gibt die Versuchsergebnisse in gleicher Anordnung und Reihenfolge wie beim System der Chloride. Fig. 9 und 1o sind die graphischen Darstellungen.

Fig. 9 .



o = eigene Werte

Fig. 1o.



× = Werte von Fock

Tabelle 6 .

Versuch No.	Lösung		Bodenkörper mit Mutterlauge		reiner Bodenkörper	
	Mol-% NH_4^+	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Krist. typ
24	o,o	9,63	--	--	o,o	I
19	27,8	8,56	8,8	o,o25	8,7	I
26	48,1	7,63	18,3	o,o21	18,2	I
17	54,4	7,17	23,6	o,o26	23,5	I
21	63,6	6,87	33,2	o,o31	33,1	I
2o	64,4	6,7o	--	--	--	-
22	69,4	6,42	43,6	o,o33	43,6	I
23	69,5	6,48	43,o	o,o31	43,o	I
27	73,4	6,25	49,5	o,o34	49,4	I
38	74,6	6,2o	5o,5	o,o32	5o,4	I
31	75,7	6,22	97,9	o,119	98,3	II
3o	75,8	6,19	--	--	--	-
28	76,2	6,23	97,9	o,121	98,4	II
18	78,7	6,22	98,3	o,11o	98,7	II
7	84,3	6,42	97,7	o,496	98,8	II
25	loo,o	6,92	--	--	loo,o	II

Dieses System zeigt ein durchaus gleichartiges Bild wie das System der Chloride. Die Zweisalzlösung enthält 75,7 Mol-% NH_4Br und 6,2o Mol H_2O pro Mol Salzgemisch; die zugehörigen Bodenkörper enthalten 5o,4, resp. 98,35 Mol-% NH_4Br. Fock(12) fand für die Zweisalzlösung den zu tiefen Wert von 7o,28 Mol-% NH_4Br, sonst stimmen die Resultate mit den eigenen recht gut überein. Siehe Fig. 9 und lo.

Für die Bodenkörperzusammensetzung, die der Lösung mit 7o,28 Mol-% NH_4Br zukommt, gibt Fock mehrere, ganz verschiedene Werte an. Er hat zweifellos Mischungen der beiden festen Phasen analysiert.

Es ist bemerkenswert, dass die Zweisalzlösungen dieser beiden beschriebenen Systeme fast gleiches Verhältnis $K^{\cdot}$: $NH_4^{\cdot}$ aufweisen.

VIII. Das Randsystem KCl - KBr - H_2O .

In Tabelle 7 sind die Resultate in der Reihenfolge des zunehmenden Bromidgehaltes wiedergegeben. Fig. 11 und 12 zeigen die beiden Diagramme des Systems.

Tabelle 7 .

Versuch No.	Lösung		Bodenkörper mit Mutterlauge		reiner Bodenkörper Typ I
	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% Br'
15	o,o	11,4o	--	--	o,o
32	23,4	1o,47	7,o	o,o29	6,8
4	43,3	9,7o	19,1	o,3o9	18,3
6	49,6	9,26	29,1	o,265	28,4
35	6o,o	9,12	54,o	o,o42	53,8
5	66,2	8,95	67,6	o,6o1	67,8
34	74,5	9,o8	79,9	o,o38	8o,o
33	82,4	9,31	87,8	o,o49	88,5
36	91,8	9,46	95,7	o,o76	95,7
24	1oo,o	9,63	--	--	1oo,o

In diesem System tritt kein Zweisalzpunkt auf, und alle Bodenkörper kristallisieren im Typ I. Die Löslichkeitskurve geht durch ein auffallend scharfes Minimum bei 65,o Mol-% KBr und 8,9o Mol H_2O. Bei diesem Minimum hat der Bodenkörper die gleiche Salzzusammensetzung wie die Lösung.

Das System ist von Amadori & Pampanini(11) bearbeitet worden. Ihre Ergebnisse weichen von den Werten der

Fig. 11.

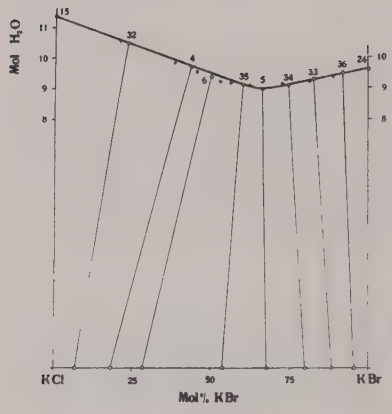
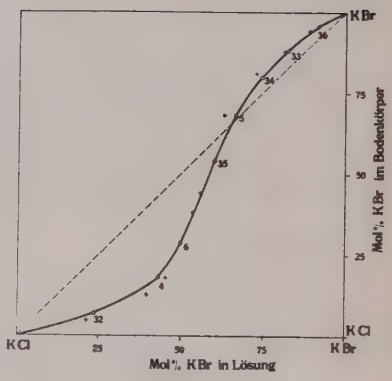


Fig. 12.



o = eigene Werte + = Amadori & Pampanini

Tabelle 7 ziemlich ab(siehe auch Fig. 11 und 12), was wohl in der nicht einwandfreien Gewinnung der Bodenkörper seitens dieser Autoren begründet ist.

IX. Das Randsystem $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$.

Bisher lagen keine Untersuchungen über dieses System vor. Es galt zunächst einmal, das Löslichkeitsdiagramm aufzunehmen und dann die zugehörigen Bodenkörper zu gewinnen und zu analysieren. Mit einiger Sicherheit war vorauszusehen, dass das System eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen zeigen wird. Diese Erwartung wurde bestätigt. Die Löslichkeitskurve geht durch ein Minimum, das bei 55,o Mol-% NH_4Br und 5,8o Mol H_2O liegt. An dieser Stelle haben wiederum Lösung und Bodenkörper gleiche Salzzusammensetzung.

Die Tabelle 8 gibt Aufschluss über die gewonnenen Resultate; die Werte sind geordnet nach steigendem Br'-Gehalt. Die Figuren 13 und 14 geben das System in den gewohnten Darstellungsarten wieder.

Tabelle 8 .

Versuch No.	Lösung		Bodenkörper mit Mutterlauge		reiner Bodenkörper
	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% Br'	Mol H_2O	Krist.Typ II Mol-% Br'
16	o,o	7,47	--	--	o,o
44	16,2	6,92	4,o	o,132	3,8
4o	24,9	6,64	6,6	o,175	6,2
45	34,5	6,38	11,4	o,o94	11,o
46	42,3	6,12	17,2	o,o99	17,1
41	48,3	5,89	33,6	o,137	33,2
42	54,3	5,91	52,7	o,151	52,7
43	59,8	5,95	71,7	o,143	72,o
48	63,o	5,94	75,5	o,129	75,6
47	78,2	6,3o	89,5	o,131	9o,7
25	loo,o	6,92	--	--	loo,o

Fig. 13.

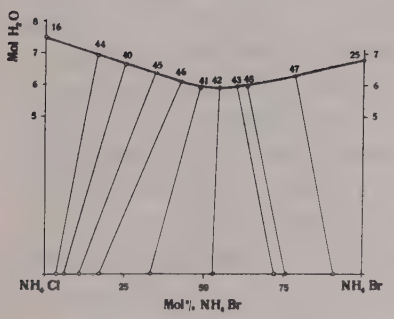
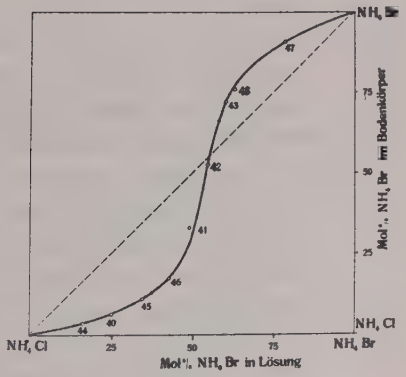


Fig. 14.



Dem Minimum in der Löslichkeitskurve entspricht in der Darstellung im Quadrat der Schnittpunkt der Kurve mit der Diagonalen. Da infolge Streuung der ein-

zelnen Löslichkeitsbestimmungen die Lage des Minimums in der flachen Löslichkeitskurve des ersten Diagramms nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, ist es zweckmässig, diesen Punkt dem zweiten Diagramm zu entnehmen.

DAS GESAMTSYSTEM .

X. Die Zweisalzlinie.

Es war zu erwarten, dass eine Zweisalzlinie im Gesamtsystem kontinuierlich von dem einen zum andern Zweisalzpunkt der Randsysteme geht. Die Versuche haben gezeigt, dass die Linie nach der Ammoniumseite hin verschoben ist. Bezüglich der Wassermenge besteht ein Minimum, das bei 54 Mol-% Br' und 81,5 Mol-% $NH_4^{\cdot}$ liegt. Zu jedem Punkt der Zweisalzlinie gehören zwei Bodenkörper mit ganz bestimmter Zusammensetzung; der erste gehört dem Steinsalztyp an, der zweite dem CsCl-Typ.

Die Arbeitsweise für diese Bestimmungen ist die folgende:
Man behandelt ein geeignet gewähltes Salzgemisch der Komponenten $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl', Br' mit soviel Wasser, dass bei 25 Grad ziemlich viel Bodenkörper übrig bleibt. Man bringt diesen durch Erhitzen in Lösung und lässt im Thermostat abkühlen. Der Bodenkörper wird mikroskopisch untersucht. Man erkennt sehr leicht das Vorhandensein der beiden Kristalltypen, wenn die Lösung auf der Zweisalzlinie liegt. Die Kristalle des Typ I sind Würfel; der Typ II erscheint in farnkrautartigen Gebilden(Fig. 15).

Die zweisalzgesättigte Lösung wird in die Apparatur zur Umkristallisation gebracht; in die Pumpe wird eine der vier reinen Salzkomponenten eingeführt.

Da beim Umkristallisieren der Kaliumsalze Ammoniumsalz

eingebaut wird, rückt der darstellende Punkt der Lösung etwas von der Zweisalzlinie ab. Da aber jeweilen nur sehr wenig festes Salz zur Umkristallisation gelangte, ist die Veränderung der Zusammensetzung der Lösung belanglos. Dasselbe gilt in analoger Weise für das Umkristallisieren der Ammoniumsalze.

Tabelle 9 gibt Aufschluss über die Resultate längs der Zweisalzlinie. Sie sind in Reihenfolge wachsenden Bromidgehaltes aufgeführt.

Fig. 16 ist die graphische Darstellung des reziproken Salzpaares

$$KCl + NH_4Br \rightleftharpoons KBr + NH_4Cl$$

nach Jaenecke. Die Abszisse gibt den $NH_4^{\cdot}$-Gehalt in Mol-Prozenten, die Ordinate den Br'-Gehalt in Mol-Prozenten. Alle Wertangaben beziehen sich auf 1 Mol Salzgemisch. Die zusammengehörenden Werte der Lösungen und Bodenkörper sind mit Strichen verbunden. Die Figur stellt eine Projektion des räumlichen Diagrammes auf die Grundfläche dar.

Die Zweisalzlinie AB teilt das Löslichkeitsquadrat in zwei Felder. Im Felde links liegen alle darstellenden Punkte von Lösungen, die mit Kristallen des Typ B_1 im Gleichgewicht stehen, während die Punkte des Feldes rechts Lösungen angehören, die mit Kristallen vom Typ B_2 gesättigt sind.
Die Bodenkörper des Typ I, die den zweisalzgesättigten Lösungen entsprechen, haben eine Zusammensetzung, die durch die Linie CD im Kaliumsalzfeld wiedergegeben wird. Somit ist das Feld KCl - C - D - KBr das Existenzgebiet der Kristalle vom Typ I. Die Linie EF entspricht der Bodenkörperzusammensetzung des Kristalltyp II von zweisalzgesättigten Lösungen. Das Existenzgebiet dieser Kristallart ist das Feld NH_4Cl - NH_4Br - F - E . Das Feld C - D - F - E entspricht der Mischungslücke.

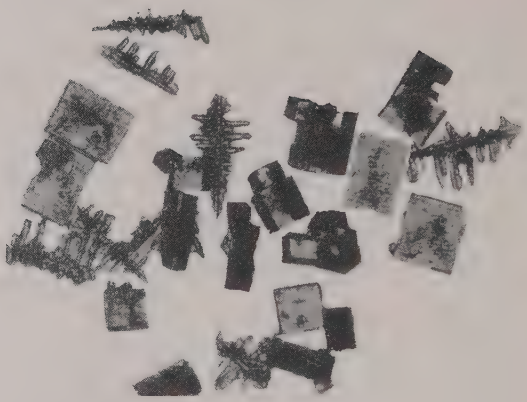
Tabelle 9 .

Versuch No.	Lösung			Bodenkörper mit Mutterlauge			reiner Bodenkörper		
	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Typ
8	73,3	o,o	6,89	28,1	o,o	o,216	26,6	o,o	I
9	74,1	o,o	6,67	97,1	o,o	o,423	98,6	o,o	II
92	74,3	11,o	6,31	33,2	4,9	o,o29	33,o	4,8	I
93	74,4	11,1	6,32	97,6	2,1	o,142	98,1	1,9	II
loo	75,o	19,4	6,o7	96,9	5,1	o,132	97,5	4,8	II
lol	74,9	19,6	6,o6	36,4	lo,3	o,o25	36,2	lo,2	I
97	76,3	3o,1	5,82	96,8	7,5	o,141	97,2	8,9	II
96	76,1	3o,8	5,85	43,2	21,1	o,o37	43,o	21,o	I
91	77,3	33,5	5,66	95,7	lo,3	o,158	96,2	9,6	II
9o	76,6	34,1	5,63	46,1	24,4	o,o22	46,1	24,5	I
95	79,3	44,7	5,47	57,5	41,3	o,o15	57,7	41,o	I
94	79,7	44,8	5,46	97,4	24,7	o,118	97,8	24,2	II
7o	81,1	5o,7	5,42	95,8	39,1	o,576	97,6	37,7	II
72	8o,8	51,5	5,4o	97,7	43,4	o,o77	97,8	43,3	II
71	8o,4	52,9	5,32	59,8	53,8	o,o21	59,9	53,9	I
99	81,o	54,3	5,42	61,7	56,3	o,o37	61,7	56,3	I

Tabelle 9 . Fortsetzung

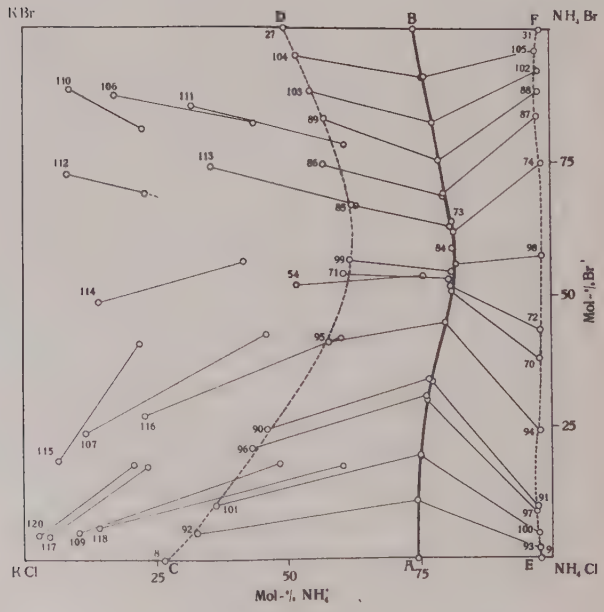
Versuch	Lösung			Bodenkörper mit Mutterlauge			reiner Bodenkörper		
No.	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Typ
98	81,9	55,8	5,43	97,9	57,3	o,1o7	98,1	57,3	II
84	81,1	58,7	5,46	--	--	--	--	--	-
74	81,6	61,6	5,46	97,8	74,5	o,1o2	98,1	74,8	II
85	8o,3	62,7	5,44	62,7	66,7	o,126	62,2	66,9	I
73	81,2	63,7	5,47	----	--	--	--	--	-
86	79,5	68,4	5,6o	56,7	74,3	o,o98	56,3	74,5	I
87	79,5	69,o	5,5o	96,4	83,3	o,118	96,7	83,6	II
88	78,7	75,3	5,57	96,8	87,9	o,126	97,2	88,2	II
89	78,5	75,2	5,57	58,o	82,2	o,181	57,3	83,o	I
1o2	77,3	82,4	5,78	97,5	92,o	o,164	98,1	92,3	II
1o3	77,2	82,5	5,84	54,2	88,2	o,o14	54,2	88,2	I
1o4	75,5	9o,9	6,o3	51,8	94,8	o,o45	51,7	94,8	I
1o5	76,o	91,o	5,96	95,8	95,6	o,143	96,3	95,8	II
38	74,6	1oo,o	6,2o	5o,5	1oo,o	o,o32	5o,4	1oo,o	I
31	75,7	1oo,o	6,22	97,9	1oo,o	o,119	98,4	1oo,o	II

Fig. 15 .



Vergrösserung ca. 1o:1

Fig. 16 .



Trägt man im vorliegenden Löslichkeitsquadrat die Wassermengen, die zur Auflösung von 1 Mol Salzmischung notwendig sind, senkrecht über jeden Punkt auf, so erhält man ein räumliches Diagramm, wie es in Fig. 17 und 18 dargestellt ist. Man sieht hier deutlich die Löslichkeitslinien der vier Randsysteme sowie der Zweisalzlinie. Von dieser führen Fäden zu den zugehörigen Bodenkörpern. Diese Fäden grenzen auf der Grundfläche die Existenzgebiete der Kristalle vom Typ I (hell, gross) und vom Typ II (hell,schmal) ab. Dazwischen liegt die Mischungslücke(dunkel).

XI. Bestimmungen im Existenzgebiet der Kaliumsalze.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse orientieren lediglich über die Begrenzung des Existenzgebietes der Kaliumsalze. Es war notwendig, im grossen Feld, das den Kaliumsalzen zugeordnet ist, eine Anzahl Bestimmungen auszuführen, um über die Form des ganzen Löslichkeitsfeldes ein genaues Bild zu gewinnen. Auch mussten in diesem Gebiet Bodenkörperanalysen durchgeführt werden.

Tabelle 1o gibt die Ergebnisse dieser Bestimmungen.

In Fig. 16 sind die Wertepaare ebenfalls eingetragen.

Die zahlreichen Bestimmungen in den Randsystemen und auf der Zweisalzlinie erlauben zusammen mit den Werten der Tabelle 1o die Form des Löslichkeitsfeldes für die Kaliumsalze genau festzulegen.

Es ist zweckmässig, auch für die Zweisalzlinie die Diagramme analog den Figuren 11 und 12 aufzustellen. Der obere Teil der Fig. 19 ist eine Projektion der Zweisalzlinie auf eine senkrechte Ebene parallel zur KCl - KBr -Axe. Die Kurve gibt den Wassergehalt pro 1 Mol Salzgemisch in Abhängigkeit vom Br'-Gehalt der gelösten Salzmischung. Zugleich ist die entsprechende

Fig. 17.

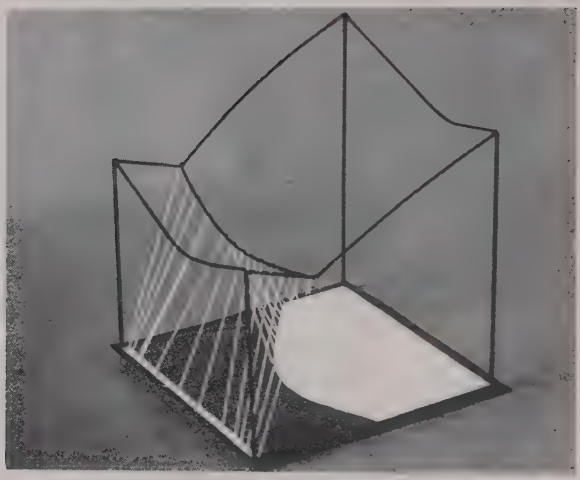


Fig. 18.

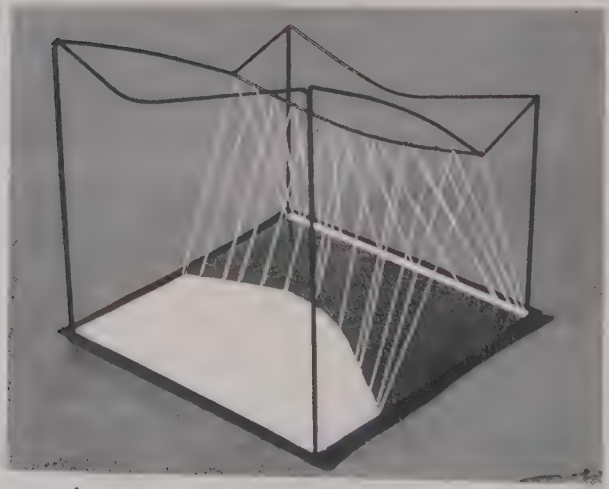


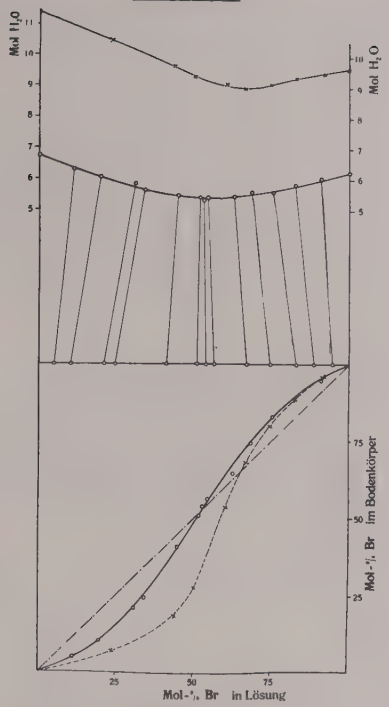
Tabelle 1o .

Versuch No.	Lösung			Bodenkörper mit Mutterlauge			reiner Bodenkörper, Typ I	
	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'
12o	2o,9	17,9	9,7o	2,8	4,7	o,o14	2,8	4,7
119	2o,7	18,3	9,73	2,6	4,8	o,1oo	2,4	4,7
117	23,2	17,6	9,67	4,9	4,3	o,o13	4,9	4,3
115	21,8	4o,7	8,73	6,4	18,7	o,o15	6,4	18,7
112	23,1	68,3	8,21	8,3	72,2	o,oo7	8,3	72,2
11o	22,7	8o,7	8,27	8,7	88,1	o,oo7	8,7	88,1
6o	29,o	76,7	8,oo	--	--	--	--	--
61	34,6	68,9	7,78	--	--	--	--	--
62	37,2	68,6	7,48	--	--	--	--	--
63	44,3	67,o	7,18	--	--	--	--	--
1o6	43,7	81,8	7,42	17,3	86,8	o,o21	17,2	86,9
114	41,4	55,5	7,33	14,2	48,6	o,oo2	14,2	48,6
1o7	45,5	42,4	7,45	11,5	24,o	o,oo5	11,5	24,o
1o9	48,3	18,3	8,12	1o,4	5,3	o,oo5	1o,4	5,3
118	6o,3	17,8	7,33	14,o	6,o	o,oo6	14,o	6,o
65	56,1	24,2	7,46	--	--	--	--	--
66	58,9	25,8	7,12	--	--	--	--	--

Tabelle lo . Fortsetzung.

Versuch No.	Lösung			Bodenkörper mit Mutterlauge			reiner Bodenkörper, Typ I	
	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol H_2O	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'
67	63,3	26,7	6,78	--	--	--	--	--
68	65,7	27,6	6,33	--	--	--	--	--
116	59,9	41,8	6,68	22,7	27,2	o,o26	22,6	27,1
64	58,9	65,5	6,51	--	--	--	--	--
113	63,1	66,o	6,41	34,7	73,5	o,o13	34,7	73,5
111	61,o	78,o	6,73	31,8	85,1	o,o39	31,5	84,5
8o	7o,8	63,3	5,86	--	--	--	--	--
81	72,9	62,1	5,86	--	--	--	--	--
82	75,9	61,3	5,67	--	--	--	--	--
83	79,8	61,7	5,5o	--	--	--	--	--
53	76,4	54,2	5,65	--	--	--	--	--
54	75,7	53,4	5,7o	51,3	51,9	o,o14	51,3	51,9
56	78,5	51,6	5,48	57,7	52,9	o,o46	57,4	52,9
57	79,3	51,7	5,42	58,5	5o,9	o,o8	58,3	51,o
69	72,9	3o,5	6,11	--	--	--	--	--
75	71,2	28,5	6,13	--	--	--	--	--
76	74,5	29,5	6,o4	--	--	--	--	--

Fig. 19.



o = Werte der Zweisalzlinie

× = " des Randsystems KCl - KBr - H_2O.

Löslichkeitskurve des Systems KCl - KBr - H_2O eingezeichnet. Das Verhältnis NH_4^+ : K^+ ist in dieser Figur natürlich nicht dargestellt.
Die Bodenkörperzusammensetzung ist wie früher eingetragen, und die zusammengehörenden Werte sind durch Striche verbunden.

Im untern Teil der Figur ist die Beziehung zwischen Br'-Gehalt der Lösung und Br'-Gehalt des Bodenkörpers dargestellt. Auch hier ist die entsprechende Kurve des Systems KCl - KBr - H_2O eingetragen.

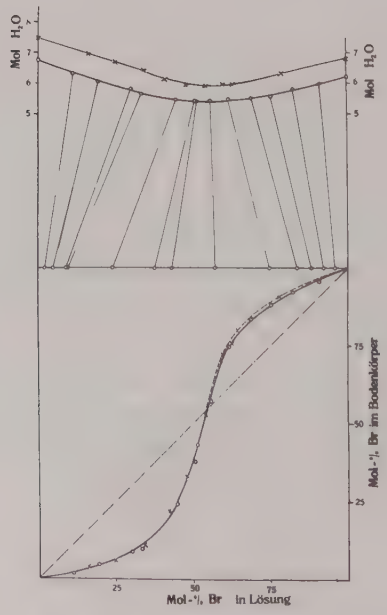
Es sei jetzt schon auf folgende Unterschiede im Gebiete der Zweisalzlinie gegenüber den Verhältnissen im Randsystem KCl - KBr - H_2O hingewiesen:

1.) Die Zweisalzlinie zeigt bezüglich des Wassergehalts ein sehr flaches Minimum im Gegensatz zum scharf abgezeichneten Minimum des genannten Randsystems.
2.) Die S-förmige Linie des untern Diagramms ist gegenüber derjenigen des Randsystems der Kaliumsalze ganz bedeutend verflacht.

XII. Das Existenzgebiet der Ammoniumsalze.

Fig. 2o gibt in analoger Weise wie oben die Beziehung zwischen Bodenkörper des Typ II und den zweisalzgesättigten Lösungen.

Fig. 2o.



o = Werte der Zweisalzlinie
x = " des Randsystems NH_4Cl - NH_4Br - H_2O.

Auffallend ist hier, dass im untern Diagramm die beiden S -förmigen Linien sich fast decken, d.h. dass das Verhältnis Br':Cl' im Bodenkörper nicht davon abhängt, ob der Bodenkörper aus dem Randsystem oder längs der Zweisalzlinie erhalten worden ist.

Man wird kaum fehlgehen, wenn man annimmt, dass auch innerhalb des Existenzgebietes der Ammoniumsalze das Verhältnis Br':Cl' im Bodenkörper nur vom Verhältnis Br':Cl' der Lösung abhängt, nicht aber vom Verhältnis NH_4^+:K^+.

Der Einbau des Kaliums in die Ammoniumsalze ist sehr gering(max. 3 Mol-%). In den Randsystemen $KCl - NH_4Cl - H_2O$ und $KBr - NH_4Br - H_2O$ ist experimentell festgestellt worden, dass der Einbau des Kaliums annähernd proportional mit dem relativen K^+- Gehalt der Lösung wächst. Man darf diese Beziehung auch für das Innere des Existenzgebietes der Ammoniumsalze annehmen. Es ist deshalb nicht notwendig, Bodenkörperanalysen für Lösungen innerhalb des Ammoniumsalzfeldes auszuführen, da die Ergebnisse der experimentellen Bestimmungen nicht genauer sein können als die aus den Randsystemen und der Zweisalzlinie interpolierten Werte.

Auch die Löslichkeitskurven sind in den Randsystemen auf dieser Seite fast geradlinig. Man kann auch hier durch Interpolation die Lage der Punkte innerhalb des Löslichkeitsfeldes mit hinreichender Präzision ermitteln.

XIII. Röntgenographische Untersuchung der Bodenkörper.

Es war von Interesse, im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Bodenkörper auch röntgenographisch zu untersuchen. Es stand eine Apparatur zur Herstellung von Pulverdiagrammen nach Debye und Scherrer zur Verfügung. Um die Fehlerquellen auf ein Minimum zu reduzieren, wurden in vielen Fällen die zu messenden Mischkristallpulver mit Silber gemischt und die Interferenzlinien in bezug auf die sehr genau bekannten Silberlinien ausgemessen. So konnten Fehler, die auf ungenaue Zentrierung oder ungleiches Anliegen des Films an der Kamerawand zurückgehen, ausgeschaltet werden.
Die Filme wurden nach der asymmetrischen Methode von Straumanis(13) aufgenommen. Nur die äussersten Interferenzen dienten zur Auswertung, da sie die genausten Werte liefern. Sie zeigen sehr deutlich die Aufspaltung der Cu Kα-Linie in α_1 & α_2 . Fehler, die sich aus Filmschrumpfung etc. ergeben, fallen heraus. Der Temperatureinfluss wurde nicht berücksichtigt. Er mag Grund von kleinen Unstimmigkeiten sein, die sich bei den Messungen zeigten. Die Ausmessung der Filme erfolgte auf einem Komparator mit Nonius.

Bei den Untersuchungen hat es sich gezeigt, dass das Additivitätsgesetz nach Vegard(14) für die im untersuchten System auftretenden Mischkristalle Gültigkeit hat, d.h. dass sich die Gitterdimensionen linear mit dem Gehalt an Fremdion ändern. Diese Feststellung stimmt mit den Angaben von Vegard(15), Havighurst(16), A.Erdal(17) über binäre Mischkristalle in Systemen mit den Komponenten K^+, NH_4^+ , Cl^- und Br^- überein.

Vorerst wurden die Mischkristalle der Randsysteme

13) M. Straumanis & A. Ievins: Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Springer Berlin 1940.
14) Phys.Z. 18, 93(1917)
15) Z.Phys. 5, 17(1921)
16) J. Am. Soc. 47, 29(1925)
17) Z. Krist. 65, 74(1927)

aufgenommen, dann auch einige Bodenkörper im Gesamtsystem. Die Ergebnisse wurden mittels des Vegard'schen Gesetzes kontrolliert.

Das System KCl - KBr .

Beide Komponenten kristallisieren im Steinsalztyp, also kubisch flächenzentriert. Nach Literaturangaben (18) ist die Kantenlänge für KCl 6,28 Å, für KBr 6,58 Å. Also müssen alle Mischkristalle eine Gitterkonstante aufweisen, die zwischen diesen beiden Werten liegt. Tabelle 11 gibt die gemessenen und berechneten Gitterkonstanten einiger Bodenkörper.

Tabelle 11.

Versuch No.	Mol-% Br'	Gitterkonstante in Å	
		gemessen	berechnet
	o,o		(6,28)
32	6,8	6,289	6,3oo
6	28,4	6,358	6,36o
35	53,8	6,448	6,444
34	8o,o	6,517	6,52o
	1oo,o		(6,58)

Fig. 21a zeigt die Resultate im Diagramm.

Das System NH_4Cl - NH_4Br .

Dieses System zeigt wie das System der Kaliumsalze eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Sie gehören dem CsCl-Typ an. Nach Strukturberichte(19) ist die Würfelkantenlänge für NH_4Cl 3,86 Å , für NH_4Br 4,o6 Å . Die Gitterkonstanten aller Mischkristalle müssen zwischen diesen beiden Werten liegen.

In Tabelle 12 sind die Messungen mit den berechneten

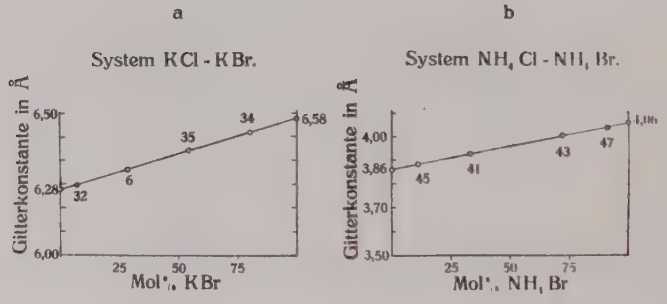
18) Strukturberichte, Erg.Bd.I,1o6; Erg.Bd.II,21o.
19) Erg.Bd.I,1o7; 1o9.

Werten zusammengestellt. Fig. 21b zeigt das Diagramm.

Tabelle 12 .

Versuch No.	Mol-% Br'	Gitterkonstante in Å	
		gemessen	berechnet
	0,0		(3,86)
45	11,0	3,885	3,882
41	33,2	3,929	3,926
43	72,0	4,005	4,004
47	90,7	4,033	4,041
	100,0		(4,06)

Fig. 21.



Das System KCl - NH_4Cl .

In diesem System existieren zwei Formen, diejenige des flächenzentrierten Kaliumchlorids und diejenige des im B_2-Typ kristallisierenden Ammoniumchlorids. Die Mischkristalle des Typ I sind als KCl mit eingebautem NH_4Cl als Fremdsubstanz zu betrachten. Beim Ersatz des K^+ durch NH_4^+ wird das Gitter aufgeweitet, denn der Ionenradius des NH_4^+ ist grösser als der

des $K^{\bullet}$. Nach Goldschmidt(2o) betragen diese Ionenradien für $K^{\bullet}$ 1,33 Å , für $NH_4^{\bullet}$ 1,43 Å und für Cl' 1,81 Å .
Die Kantenlänge des Elementarwürfels des KCl beträgt 2. 1,33 + 2. 1,81 = 6,28 Å .
Würde man in diesem Gitter $K^{\bullet}$ vollständig durch $NH_4^{\bullet}$ ersetzen, so müsste die Kantenlänge auf 2. 1,43 + 2. 1,81 = 6,48 Å anwachsen. Nach Havighurst(16) ist jedoch für Ammoniumchlorid im B_1-Typ der etwas grössere Wert von 6,514 Å anzunehmen. Die Differenz kommt daher, dass die Ionenradien nicht streng konstante Werte sind, sondern mit dem Kristallbau etwas ändern.

Alle Mischkristalle des B_1-Typ in diesem System müssen Kantenlängen, die zwischen 6,28 und 6,48 Å liegen, aufweisen.

Die experimentellen Werte sind in Tabelle 13 den berechneten Werten gegenübergestellt. Fig. 22c gibt das zugehörige Diagramm.
Das Vegard'sche Gesetz wird auch hier genau befolgt; die Messreihe bricht aber bei 26,6 Mol-% NH_4Cl ab, da dies der höchstmögliche Einbau ist.

Tabelle 13.

Versuch No.	Mol-% $NH_4^{\bullet}$	Gitterkonstante in Å	
		gemessen	berechnet
	o,o		(6,28)
lo	3,o	6,283	6,287
11	9,2	6,3o3	6,3o2
8	26,6	6,341	6,342
	loo,o		(6,514)*
	o,o		(3,734)**
9	98,6	3,855	3,858
	loo,o		(3,86)

*) Wert nach Havighurst
**) berechnet nach Pauling(21)

2o) Goldschmidt: Die Geochemischen Verteilungsgesetze
21) L. Pauling: The nature of the Chemical Bond.

In Tabelle 13 und Fig. 22c ist auch ein Wert für einen Mischkristall des B_2-Typ eingetragen. Die Gitterkonstante stimmt mit den Erwartungen überein.

Das System KBr - NH_4Br .

Dieses System ist dem vorhergehenden durchaus analog. Da der Ionenradius des Br' nach Goldschmidt 1,96 Å beträgt, erwartet man für das kubisch flächenzentrierte KBr eine Gitterkonstante von 2. 1,33 + 2. 1,96 = 6,58 Å. und für das NH_4Br im selben Kristalltyp 2. 1,43 + 2. 1,96 = 6,78 Å , während Havighurst(16) hiefür 6,81 Å berechnet hat.

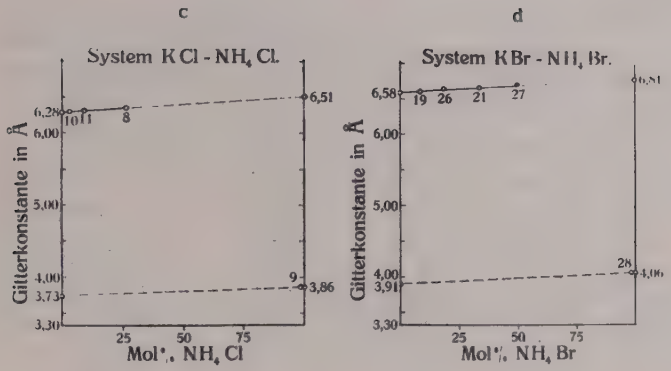
Die Resultate sind in Tabelle 14 und Fig. 22d wiedergegeben. Die Gerade, ausgehend vom reinen Kaliumbromid, bricht bei einem Einbau von 5o Mol-% NH_4Br ab, da hier die Mischungslücke beginnt. Ein Wert für den B_2-Typ ist ebenfalls mitgeteilt.

Tabelle 14.

Versuch No.	Mol-% NH_4^+	Gitterkonstante in Å	
		gemessen	berechnet
	o,o		(6,58)
19	8,7	6,597	6,6o
26	18,2	6,653	6,622
21	33,1	6,676	6,656
27	49,4	6,728	6,694
	loo,o		(6,81)*
	o,o		(3,913)**
28	98,3	4,o6	4,o57
	loo,o		(4,o6)

*) Wert nach Havighurst
**) berechnet nach Pauling

Fig. 22.



Messungen innerhalb des Kaliumsalzfeldes.

Eine Anzahl Bodenkörper, die mit Lösungen innerhalb des Kaliumsalzfeldes im Gleichgewicht stehen, sind ebenfalls röntgenographisch untersucht worden. Die Tabelle 15 gibt die Werte.

In der letzten Kolonne findet man die Werte, die mit Hilfe des Vegard'schen Gesetzes aus der Zusammensetzung berechnet worden sind unter Verwendung folgender Gitterkonstanten:

KCl 6,28 Å (Goldschmidt); NH_4Cl 6,514 Å (Havighurst)
KBr 6,58 Å ("); NH_4Br 6,81 Å (")

Man erkennt auch hier gute Uebereinstimmung zwischen Messung und Berechnung.

Bemerkung bezüglich Schärfe der Interferenzlinien.

Die Röntgendiagramme der reinen Salze KCl , KBr , NH_4Cl , NH_4Br geben scharfe Linien bis in die äussersten Interferenzbereiche. Es ist bemerkenswert, dass alle Mischkristalle des Systems ebenso scharfe Linien geben,

Tabelle 15.

Versuch No.	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Gitterkonstante in Å	
			gemessen	berechnet
109	10,4	5,3	6,312	6,318
107	11,5	24,0	6,372	6,378
108	15,3	59,4	6,492	6,493
106	17,2	86,9	6,583	6,581
54	51,3	51,9	6,55	6,554
56	57,4	52,9	6,545	6,57
101	36,2	10,2	6,379	6,393
96	43,0	21,0	6,422	6,440
95	57,7	41,0	6,533	6,535
99	61,7	56,3	6,59	6,591
85	62,2	66,9	6,613	6,624
86	56,3	74,5	6,631	6,633
89	57,3	83,0	6,646	6,661
103	54,2	88,2	6,65	6,668
104	51,7	94,8	6,678	6,68

obwohl zum Teil der Einbau fremder Ionen ganz beträchtliche Beträge ausmacht. Beispielsweise zeigt der Bodenkörper des Versuches No. 54, der

48,7 Mol-% K^+ ,
51,3 " NH_4^+,
48,1 " Cl',
51,9 " Br'

enthält, alle Linien mit der gleichen Schärfe wie die reinen Salze.

Man muss aus dieser Tatsache schliessen, dass der Einbau der Fremdionen nicht zu Gitterstörungen Anlass gibt, denn es ist bekannt, dass Substanzen mit Stör-

ungen im Gitteraufbau unscharfe Linien speziell in den äussern Bezirken geben.

Würde man Mischkristalle herstellen, indem man eine in der Wärme gesättigte Lösung abkühlt, so hätten die ersten Anteile der auskristallisierenden Phase andere Zusammensetzung und daher auch andere Gitterkonstanten als die gegen Ende der Kristallisation anfallenden Anteile. Daher müssten diese Produkte unscharfe Linien aufweisen.

Man darf deshalb die Schärfe der Interferenzlinien von Mischkristallen, die nach dem S. 14 beschriebenen Verfahren gewonnen wurden, als Beweis dafür ansehen, dass die gewonnenen Mischkristalle sehr homogen sind.

THEORETISCHER TEIL .

XIV. Aufstellung und Auswertung des vollständigen Löslichkeitsdiagramms .

Die im vorstehenden Teil angegebenen experimentellen Daten erlauben, das Löslichkeitsdiagramm des Systems

$$K^{\cdot} - NH_4^{\cdot} - Cl' - Br' - H_2O$$

für 25 Grad bis in alle Einzelheiten aufzustellen.

1.) Interpolationsverfahren zur Ermittlung des Wassergehaltes gesättigter Lösungen.

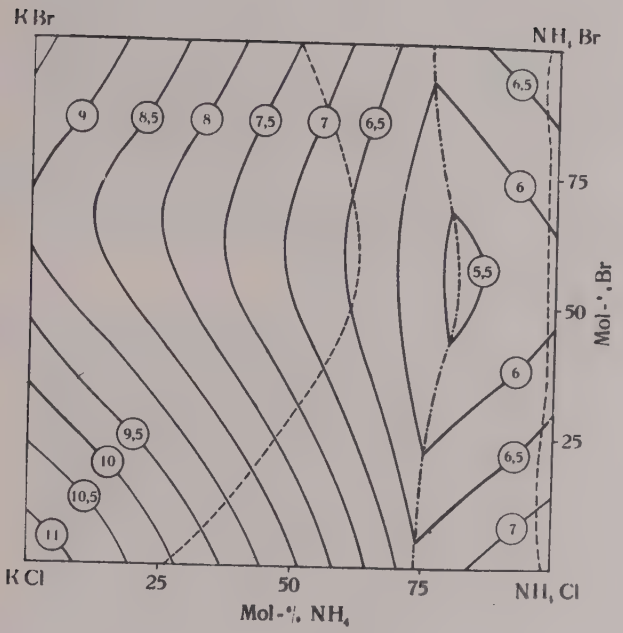
In erster Linie handelt es sich darum, eine graphische Darstellung zu geben, die gestattet, für jede Salzmischung der Komponenten $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl' und Br' die Wassermenge zu ermitteln, die zu deren völligen Auflösung gerade ausreicht.

Hiezu ist es notwendig, die Lage von Linien gleichen Wassergehaltes anzugeben.

Aus den genau bekannten Löslichkeitskurven der Randsysteme und den Einzelbestimmungen innerhalb der Löslichkeitsfelder kann man durch geeignete Interpolation leicht diejenigen Salzmischungen auswerten, die zur Auflösung eines Mols Salzgemisch 5,5 ; 6,o ; 6,5 ; 7,o ; 7,5 ; 8,o ; 8,5 ; 9,o ; 9,5 ; lo,o ; lo,5 ; 11,o Mol Wasser benötigen.

In Fig. 23 sind diese Lösungen durch Kurven festgelegt. Im räumlichen Diagramm ist jede dieser Kurven die Schnittlinie einer Horizontalebene mit der Löslichkeitsfläche.

Fig. 23 .



Will man für irgend eine Salzmischung die zur Lösung notwendige Wassermenge bestimmen, so hat man in Fig. 23 den darstellenden Punkt dieser Mischung einzutragen und seine Höhenquote mit Hilfe der eingezeichneten benachbarten Höhenlinien durch Interpolation zu ermitteln. Die so erhaltene Höhe gibt die Anzahl Mol Wasser an, die ein Mol dieser Salzmischung gerade auflösen.

2.) Interpolationsverfahren zur Ermittlung zusammengehöriger Werte von Lösung und Bodenkörper.

Das vorliegende System muss ferner durch ein geeignetes Diagramm so beschrieben sein, dass man für

jede beliebige gesättigte Lösung, die dem System angehört, angeben kann, wie der mit ihr im Gleichgewicht stehende Bodenkörper zusammengesetzt ist.

Um diese Aufgabe zu lösen, bedient man sich eines Verfahrens, das von Jaenecke(22) rein theoretisch erläutert worden ist und das hier erstmals an einem konkreten Beispiel angewandt werden kann.

Es handelt sich wiederum um eine Interpolationsmethode, die dem oben beschriebenen Verfahren in mancher Beziehung gleicht und die für das Gebiet der Kaliumsalze beschrieben werden soll.

Man erkennt in Fig. 24 eine Kurvenschar, die im Quadrat des reziproken Salzpaars von links nach rechts durch das Kaliumsalzfeld verläuft. Die unterste, gestrichelt gezeichnete Kurve umfasst alle Lösungen, die Bodenkörper mit 5 Mol-% Br' und 95 Mol-% Cl' liefern. Die folgende, voll ausgezogene Kurve vereinigt die darstellenden Punkte aller Lösungen, die mit Bodenkörpern im Gleichgewicht stehen, die 10 Mol-% Br' und 90 Mol-% Cl' enthalten. In analoger Weise sind die weitern Kurven konstruiert; sie gehören Lösungen an, deren Bodenkörper folgende Anionenverhältnisse aufweisen:
$Br' : Cl' =$ 20:80 ; 30:70 ; 40:60 ; 50:50 ; 60:40 ; 70:30 ; 80:20 ; 90:10 ; 95: 5 .

Eine zweite Kurvenschar geht von oben nach unten durch das Kaliumsalzfeld; sie orientiert über das Kationenverhältnis der Bodenkörper. Die zu äusserst links liegende, gestrichelte Kurve bezeichnet diejenigen Lösungen, die Bodenkörper mit 5 Mol-% eingebautem NH_4^+ geben. Es folgen Kurven für Lösungen mit Bodenkörpern zu 10, 20, 30, 40, 50, 60 Mol-% eingebautem NH_4^+ .

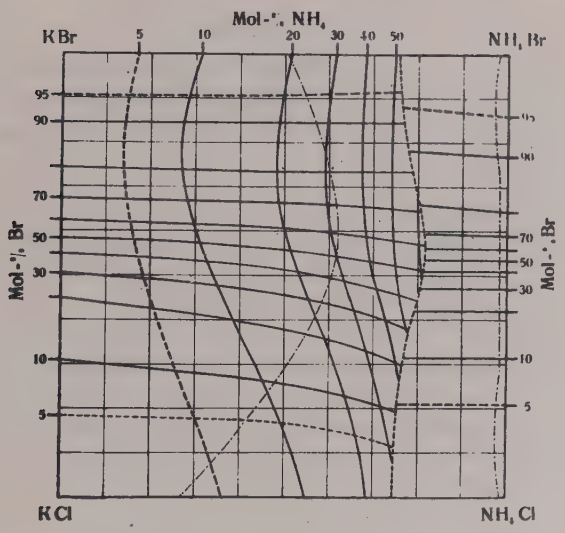
Soll nun für eine Lösung bestimmter Zusammensetzung

---

22) Z.El.Ch. 43, 924(1937)

die zugehörige Bodenkörperzusammensetzung angegeben werden, so hat man wiederum den darstellenden Punkt der Lösung im Quadrat(Fig.24) einzutragen. Man ermittelt seine Lage in bezug auf die horizontale Kurvenschar und leitet durch Interpolation den Br'-Gehalt des Bodenkörpers ab. In analoger Weise wird aus der Lage des Punktes in der senkrechten Kurvenschar der $NH_4^{\bullet}$ -Gehalt ausgewertet.

Fig. 24.



Beispiel: Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung der Lösung, die

42 Mol-% $K^{\bullet}$,
58 Mol-% $NH_4^{\bullet}$,
51 Mol-% Cl',
49 Mol-% Br'

enthält.

Der darstellende Punkt der Lösung liegt in der horizontalen Kurvenschar zwischen den Kurven für 3o und 4o Mol-% Br' . Die genaue Auswertung liefert: 38 Mol-% Br' .

In der senkrechten Kurvenschar ist der Punkt zwischen den Kurven für 2o und 3o Mol-% NH_4^+ . Die Interpolation gibt 24 Mol-% NH_4^+.

Somit hat der Bodenkörper, der mit der oben angegebenen Lösung im Gleichgewicht steht, folgende Zusammensetzung:

76 Mol-% K^+ ; 24 Mol-% NH_4^+ ;
62 Mol-% Cl^- ; 38 Mol-% Br^- .

Das in Fig. 24 wiedergegebene Diagramm erlaubt auch, für einen bestimmten Bodenkörper die Zusammensetzung der zugehörigen Lösung zu erfahren.
Folgendes Beispiel zeigt den einzuschlagenden Weg:

Bodenkörper:

78 Mol-% K^+ ; 22 Mol-% NH_4^+ ;
73 Mol-% Cl^- ; 27 Mol-% Br^- .

Es ist die horizontale Kurve zu konstruieren, die dem Wert 27 Mol-% Br' entspricht, dann die vertikale Kurve, die dem Wert 22 Mol-% NH_4^+ zukommt. Der Schnittpunkt dieser beiden Kurven ist der darstellende Punkt der gesuchten Lösung. Seine Koordinaten sind:

59 Mol-% NH_4^+ ; 42 Mol-% Br^- .

Somit enthält die Lösung, die mit dem angegebenen Bodenkörper im Gleichgewicht steht:

41 Mol-% K^+ ; 59 Mol-% NH_4^+ ;
58 Mol-% Cl^- ; 42 Mol-% Br^- .

XV. Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Ionen und dem Löslichkeitsdiagramm .

Das vorliegende Löslichkeitsdiagramm gibt Anlass zu interessanten Betrachtungen über charakteristische Eigenschaften der am System beteiligten Ionen.

Die Ionen $K^{\bullet}$, Cl' und Br' besitzen zweifellos Kugelsymmetrie, während das $NH_4^{\bullet}$-Ion diesen hohen Symmetriegrad nicht erreicht. Die Ionenradien betragen nach Goldschmidt(2o):

$K^{\bullet}$: 1,33 Å ,
$NH_4^{\bullet}$: 1,43 Å ,
Cl' : 1,81 Å ,
Br' : 1,96 Å .

Das dem Kalium sehr ähnliche Rubidium hat als Kation einen Radius von 1,48 Å , ist also etwas grösser als das $NH_4^{\bullet}$. Gleichwohl kristallisieren RbCl und RbBr kubisch flächenzentriert wie die beiden entsprechenden Kaliumsalze. Wenn die Ionengrösse allein massgebend für den Gitteraufbau wäre, müssten NH_4Cl und NH_4Br ebenfalls im B_1-Typ kristallisieren. Wie früher erwähnt worden ist, gehören jedoch diese beiden Salze dem CsCl-Typ an, sind also kubisch innenzentriert.

Es ist bemerkenswert, dass bei hohen Temperaturen, bei denen die strukturellen Eigenheiten des $NH_4^{\bullet}$- Ions wegen der möglichen Rotationsbewegungen weniger stark in Erscheinung treten können, sowohl NH_4Cl , wie auch NH_4Br im Steinsalztyp kristallisieren. Dieses Gitter tritt für NH_4Cl oberhalb 184,3° , für NH_4Br oberhalb 137,8° auf. Bei diesen höhern Temperaturen wirkt also das $NH_4^{\bullet}$- Ion wie ein Alkaliion mit einem Radius, der etwas kleiner ist als derjenige des $Rb^{\bullet}$-Ions.

Wenn es gelänge, das flächenzentrierte NH_4Cl auf

25 Grad abzukühlen, so müsste man für diese Temperatur eine Gitterenergie erwarten, die zwischen den Gitterenergien von KCl und RbCl liegt. Diese Form ist instabil, und es erfolgt daher die Umlagerung zum CsCl-Typ unter Vergrösserung der Gitterenergie. Hiefür kann der Ionenradius des NH_4^+ nicht der Grund sein; man muss diese Umlagerung der besonderen Symmetrieeigenschaft des NH_4^+- Ions zuschreiben.

Es ist offenbar so, dass der Bau des NH_4^+-Ions für die 6-Koordination des Steinsalztyps zum mindesten nicht von Vorteil ist und dass er besser zur 8-Koordination passt. Wesentlich ist die Feststellung, dass die unvollkommene Symmetrie des NH_4^+-Ions zum Aufbau der Kristalle im B_2-Typ energetisch beiträgt.

Diese Betrachtungen finden eine interessante Stütze in den Bestimmungen der Bodenkörperzusammensetzung. Der Einbau des NH_4^+ in die Kaliumsalze kann, wie die Versuche gezeigt haben, in den Randsystemen bis 26,6 , resp. 5o,4 Mol-% NH_4^+ erfolgen, im Innern des Diagramms sogar bis zu 62 % . Das NH_4^+-Ion ist zu dieser Mischkristallbildung befähigt dank seines dem K^+-Ion nahe kommenden Radius. Die unvollkommene Symmetrie des NH_4^+ ist hiefür nicht störend, sondern lediglich belanglos.

Dagegen geht die Aufnahme des K^+ in das Gitter der NH_4- Halogenide höchstens bis 3 %. Diese Grenze ist deshalb so überraschend niedrig, weil für das K^+-Ion die wesentlichste Voraussetzung zum Ersatz des NH_4^+ nicht erfüllt ist, nämlich die besondere Symmetrieeigenschaft des NH_4^+ , die, wie oben gezeigt, dafür verantwortlich ist, dass der B_2-Typ auftritt.

XVI. Einfluss der "Ionenunordnung" der Lösung auf die Bodenkörperzusammensetzung .

Die Zweisalzlinie, die vom Zweisalzpunkt des Systems $KCl - NH_4Cl - H_2O$ zum Zweisalzpunkt des Systems

$KBr - NH_4Br - H_2O$ führt, zeigt einen durchaus normalen Verlauf. Dass deren Projektion AB im Löslichkeitsquadrat(Fig.16) keine Gerade ist, war zu erwarten. Die leichte Ausbuchtung nach der Ammoniumseite hin ist nichts Aussergewöhnliches und erfordert deshalb keine besondere theoretische Erörterung.

Dagegen überrascht der Kurvenverlauf CD der zugehörigen Bodenkörperlinie auf der Seite der Kaliumsalze. Es erscheint in der Tat auf den ersten Blick sonderbar, dass diese Linie von 26,6 Mol-% $NH_4^{\bullet}$ für das Chloridsystem bis zum hohen Wert von 62 Mol-% $NH_4^{\bullet}$ ansteigt und dann wiederum zurückgeht bis 5o,4 Mol-% $NH_4^{\bullet}$.

Beim näheren Zusehen erweist sich dieser weit gegen die NH_4- Seite ausholende Kurvenverlauf als durchaus normal und ist einer einfachen theoretischen Erklärung zugänglich.

Hiezu sei vorerst das Randsystem $KCl - NH_4Cl - H_2O$ herangezogen:
Es ist festgestellt, dass im Existenzgebiet des Kaliumsalzes eine gegebene Lösung einen Bodenkörper liefert, der zwar nicht reines KCl ist, aber doch reicher an KCl ist als die Lösung selbst. Bei der Kristallisation besteht also die Tendenz, im Bodenkörper die eine Komponente, nämlich das KCl, anzureichern. Diese Anreicherung ist nicht nur absolut, sondern auch relativ umso wirkungsvoller, je reiner an KCl die Lösung selbst schon ist. Während beispielsweise eine Lösung mit 25,5 Mol-% $K^{\bullet}$ (also 74,5 Mol-% $NH_4^{\bullet}$), einen Bodenkörper von 73,4 % $K^{\bullet}$(also 26,6 % $NH_4^{\bullet}$) gibt, wobei der "Anreicherungsfaktor" also 74,5:26,6 = 2,8 beträgt, liefert eine Lösung mit 75 % $K^{\bullet}$(25 % $NH_4^{\bullet}$) einen Bodenkörper von 98 % $K^{\bullet}$(2 % $NH_4^{\bullet}$), was einem "Anreicherungsfaktor" von 25:2 = 12,5 entspricht.

Wenn man in einer gesättigten Lösung von KCl einen Teil des $K^{\bullet}$ durch $NH_4^{\bullet}$ ersetzt, so wird sie ungesättigt, und es muss nun zuerst ein Teil des Lösungsmittels

entfernt werden, damit die Möglichkeit des Kristallaufbaus wieder erreicht wird. Das bedeutet, dass bei teilweisem Ersatz des $K^{\cdot}$ durch $NH_4^{\cdot}$ die Kristallbildung erschwert wird.

Nimmt man beide Feststellungen zusammen, so erkennt man, dass beim Uebergang von einer Lösung mit einheitlichen Kationen(Lösung mit hoher "Ionenordnung") zu einer Lösung mit Kationen, die zwar vertretbar, aber doch nicht einander gleich sind(Lösung mit geringer "Ionenordnung")

1.) die Kristallbildung erschwert wird und
2.) die Tendenz zum Aufbau reiner Bodenkörper (d.h. mit möglichst wenig Fremdion) weniger zur Auswirkung kommt und zwar umso ausgesprochener, je grösser die "Ionenunordnung" ist.

Was hier für das System der Chloride gesagt wurde, gilt in gleicher Weise für das System KBr - NH_4Br - H_2O und auch für das System KCl - KBr - H_2O . In letzterem kann bei sehr grosser "Ionenunordnung" sogar der Fall eintreten, dass im Bodenkörper überhaupt keine Anreicherung einer Komponente mehr erfolgen kann. Das trifft im Löslichkeitsmaximum, d.h. im Minimum der Kurve in Fig. 11 zu, denn diese Lösung liefert einen Bodenkörper, der gleiches Br': Cl' - Verhältnis aufweist wie die Lösung selbst.

Im Zweisalzpunkt des Systems KBr - NH_4Br - H_2O ist die Tendenz zum Aufbau eines reinen Kaliumsalzes so weit wirksam, dass bei einem Gehalt von 25 Mol-% $K^{\cdot}$ und 75 Mol-% $NH_4^{\cdot}$ in der Lösung der $K^{\cdot}$-Gehalt des Bodenkörpers bis auf 5o % gesteigert werden kann. Ersetzt man in dieser Lösung einen Teil des Br' durch Cl' , d.h. rückt man vom Randsystem ab gegen das Innere des Systems, so muss man erwarten:

1.) dass die Löslichkeit zunimmt, d.h. dass das Kristallisationsfeld im räumlichen Diagramm an dieser Stelle abfällt, was auch wirklich

zutrifft(siehe Fig. 23).

2.) dass infolge Erhöhung der "Ionenunordnung" die Tendenz zum Aufbau eines reinen K-Salzes geschwächt wird, d.h. dass der Bodenkörper das $K^{\cdot}$ nicht mehr bis zu 5o % anreichern kann, also mehr als 5o % $NH_4^{\cdot}$ aufnehmen muss, was ebenfalls mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Die gleiche Ueberlegung gilt auch für den Zweisalzpunkt des Systems $KCl - NH_4Cl - H_2O$. Auch an dieser Stelle sinkt das Löslichkeitsfeld gegen das Innere des Diagramms ab, und der Einbau des $NH_4^{\cdot}$ im Kaliumsalz steigt mit zunehmendem Ersatz des Cl' durch Br' .

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die starke Durchbiegung der Bodensalzlinie CD (Fig. 16) in voller Uebereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Kurvenverlauf steht.

Für das Kristallisationsgebiet der Ammoniumsalze gilt folgendes:
Die Bodenkörperlinie geht von den Randsystemen aus deutlich nach links, wie dies in Uebertragung der Betrachtung für die Kaliumsalzseite erwartet werden muss.
Dann wird jedoch gegen die Mitte des Feldes der Einbau des $K^{\cdot}$ wieder geringer. Dieser zweite Effekt rührt daher, dass die Zweisalzlinie nicht unwesentlich gegen die NH_4-Seite ausgebaucht ist. In den zugehörigen Lösungen wird also gegen die Mitte das Verhältnis $K^{\cdot}$: $NH_4^{\cdot}$ zugunsten der NH_4-Salze verschoben, wodurch die Bedingungen zum $K^{\cdot}$- Einbau ungünstiger werden.

Z U S A M M E N F A S S U N G .

1.) Da in der Literatur keine systematischen Untersuchungen über ternäre Mischkristallbildung aus wässeriger Lösung beschrieben sind, wurde das System

$$K^{\cdot} - NH_4^{\cdot} - Cl' - Br' - H_2O \quad ,$$

in welchem sowohl die Kationen, wie die Anionen in Mischkristallen vertretbar sind, experimentell bearbeitet.

2.) Es werden die benützten Analysenmethoden, vor allem die Bromidbestimmung, beschrieben.

3.) Es wird eine spezielle Apparatur zur Gewinnung homogener Bodenkörper, die mit gegebenen Lösungen im Gleichgewicht stehen, mitgeteilt.

4.) Die graphischen und rechnerischen Verfahren zur Ermittlung der Bodenkörperzusammensetzung werden besprochen.

5.) Es werden die Löslichkeitsdaten und Bodenkörperzusammensetzungen folgender Randsysteme angegeben:
a) $KCl - NH_4Cl - H_2O$,
b) $KBr - NH_4Br - H_2O$,
c) $KCl - KBr - H_2O$,
d) $NH_4Cl - NH_4Br - H_2O$.

6.) Der Verlauf der Zweisalzlinie wurde ermittelt und die Zusammensetzung der Bodenkörper vom Typ B_1 und Typ B_2 , die längs dieser Linie auftreten, festgestellt.

7.) Es werden Löslichkeitsbestimmungen und Bodenkörperanalysen aus dem Löslichkeitsfeld der Kaliumsalze mitgeteilt.

8.) Es wird das vollständige Löslichkeitsdiagramm des Systems

$$K^{\cdot} - NH_4^{\cdot} - Cl' - Br' - H_2O$$

bei 25 Grad aufgestellt.

9.) Es wird auf Grund röntgenographischer Messungen gezeigt, dass das Vegard'sche Additivitätsgesetz für Mischkristalle mit den Komponenten $K^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl' und Br' Gültigkeit hat.

10.) Es wird an Hand eines Diagrammes mit Linien gleichen Wassergehaltes gezeigt, wie man für jede Salzmischung des Systems die zur Lösung notwendige Wassermenge ermitteln kann.

11.) Es wird ein Diagramm beschrieben, mit dessen Hilfe für jede gesättigte Lösung des Systems die Zusammensetzung des zugehörigen Bodenkörpers ermittelt werden kann.

12.) Für die Tatsache, dass das $NH_4^{\cdot}$- Ion in grossen Mengen in die Kaliumsalze eingebaut wird, während der Einbau des $K^{\cdot}$-Ions in die Ammoniumsalze nur in geringem Ausmass erfolgen kann, wird eine theoretische Erklärung gegeben.

13.) Es wird darauf hingewiesen, dass die Bodensalzlinien, die den zweisalzgesättigten Lösungen zugeordnet sind, so verlaufen, wie auf Grund theoretischer Ueberlegungen vorauszusehen ist.

A N H A N G .

Koordinaten zu den Fig. 16, 23 und 24.

(interpolierte Werte)

Tabelle 16.

Zweisalzlinie und zugehörige Bodenkörperwerte(zu Fig. 16).

Zweisalzlösung		Bodenkörper I		Bodenkörper II	
Mol-% Br'	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol-% NH_4^+	Mol-% Br'	Mol-% NH_4^+
o	74,o	o,o	26,6	o,o	98,6
1o	74,3	4,2	3o,7	1,5	98,2
2o	75,o	1o,6	36,4	4,6	97,6
3o	76,3	2o,o	43,8	9,o	97,2
4o	78,6	33,o	52,6	16,6	97,2
5o	81,o	48,3	6o,2	36,o	98,o
6o	81,o	64,4	62,1	72,o	98,o
7o	79,4	76,5	59,2	84,8	97,2
8o	77,7	86,o	56,o	91,2	97,2
9o	75,9	94,2	52,9	95,6	97,6
1oo	75,7	1oo,o	5o,4	1oo,o	98,4

Tabelle 17.

Linien gleichen Wassergehaltes.(zu Fig. 23).

Mol H_2O	0 Mol-% Br'	2o Mol-% Br'	4o Mol-% Br'	6o Mol-% Br'	8o Mol-% Br'	1oo Mol-% Br'
	Mol-% NH_4^+:					
11	9,o	-	-	-	-	-
1o	28,o	14,5	-	-	-	-
9	44,o	32,5	11,o	2,o	5,5	17,5
8	58,o	49,5	36,5	25,o	31,o	4o,o
7	7o,o	64,o	54,5	48,o	53,o	6o,5
6	-	-	72,o	69,5	72,o	-
6	-	-	93,5	-	87,o	-
7	83,5	-	-	-	-	-

Tabelle 18.

Ermittlung des NH_4^+-Gehaltes des Bodenkörpers.
(Senkrechte Kurvenschar in Fig. 24)

Mol-% Br' der Lösung	Mol-% NH_4^+ im Bodenkörper						
	5	10	20	30	40	50	60
	Mol-% NH_4^+ der Lösung:						
0	36,0	54,5	68,5				
10	33,0	51,5	67,0	74,0			
20	29,0	48,0	64,0	71,5			
30	24,5	43,0	61,0	69,0	75,0		
40	20,5	39,0	57,5	66,5	73,0	77,5	
50	17,0	34,0	53,5	63,0	69,5	75,5	81,0
60	15,0	30,0	50,0	60,0	67,5	74,5	80,0
70	14,0	27,5	48,5	59,0	67,0	74,0	
80	13,5	27,0	48,5	59,5	67,5	74,0	
90	14,5	28,0	49,5	60,0	67,5	74,5	
100	17,0	31,5	51,5	62,0	68,5	75,0	

Tabelle 19.

Ermittlung des Br'-Gehaltes des Bodenkörpers.
(Horizontale Kurvenschar in Fig. 24)

Mol-% NH_4^+ der Lösung	Mol-% Br' im Bodenkörper							
	5	10	20	40	60	80	90	95
	Mol-% Br' der Lösung:							
0	18,5	31,0	45,0	55,0	62,5	74,5	84,5	90,5
10	18,5	30,0	43,5	54,5	62,0	74,0	84,5	90,5
20	18,0	29,0	42,5	54,0	61,5	74,0	84,5	90,5
30	18,0	28,0	41,0	53,0	61,5	74,0	84,5	90,5
40	17,5	27,0	39,5	52,5	61,0	73,5	84,5	90,5
50	16,5	25,5	38,0	51,0	60,5	73,5	84,5	90,5
60	15,5	23,5	35,5	49,5	59,5	73,5	84,5	91,0
70	13,0	21,0	32,5	47,5	58,5	73,5	84,5	91,5
80					57,5			

Curriculum vitae.

Am 4. 3. 1915 wurde ich, Georg Burkhardt, von Oberthal bei Konolfingen, in Bern geboren. Ich besuchte die Primarschule in Zweisimmen und Bern und die Sekundarabteilung der Seminarschule Muristalden. Im Jahr 1931 trat ich in die Chemieabteilung des Kant. Technikums in Burgdorf ein, wo ich im Sommer 1933 das Diplom als Chemiker erwarb. Darauf war ich ein Jahr in der Industrie tätig. Im Herbst 1934 erfolgte meine Immatrikulation an der Universität Bern. Im Sommersemester 1939 begann ich im Analytischen Laboratorium der Universität Bern die Arbeiten für die Dissertation, welche nach wiederholten längern Unterbrechungen durch Aktivdienstleistung im Herbst 1942 abgeschlossen wurde.